

Carbenoide Reaktionen mit Diazoalkanen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Hermann Arolt
aus Kassel

Marburg/Lahn 1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Carbenoide Reaktionen mit Diazoalkanen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Vorgelegt von
Hermann Arold
aus Kassel

Marburg/Lahn 1968



Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 22. Juni 1968
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 1968
Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	3
II. Allgemeiner Teil	4
A. Reaktionen des Methylens	4
B. Reaktionen der Alkylcarbenoide	6
III. Aufgabenstellung	7
IV. Reaktionen und Ergebnisse	8
A. Diazomethan und organische Stickstoffverbindungen	8
1. Umsetzung von Triäthylamin mit Diazomethan	8
a) Katalytisch	8
b) Photolytisch	10
2. Umsetzung von Dimethyl-allylamin mit Diazomethan	11
3. Umsetzung von Dimethyl-allylaminoxid mit Diazomethan	12
4. Umsetzung von NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin mit Diazomethan	13
5. Umsetzung von Allylazid mit Diazomethan	15
B. Diazomethan und Olefine	18
Umsetzung von cis/trans-Penten(2) und trans-Buten(2) mit Diazomethan und Bis-(N- α -phenyläthyl-salicylaldimin)Kupfer(II)	

	Seite
C. Katalytische Zersetzung von 1-Diazo-2-äthylbutan	22
1. mit optisch aktiven Silbersalzen	22
2. mit optisch aktiven Protonenkatalysatoren	25
D. Bestimmung von Isotopeneffekten	
Katalytische und photolytische Zersetzung von 1-Diazo-2-methylpropan und 1-Diazo-2D-2-methylpropan	28
V. Zusammenfassung	34
VI. Experimenteller Teil	36
A. Gaschromatographie	36
B. Spektren, Schmelzpunkte, Siedepunkte, optische Messungen, Belichtungen	37
C. Katalysatoren	38
D. Diazoverbindungen	42
1. Diazomethan	42
2. Diazoalkane	42
E. Katalytische Zersetzungen	44
1. a) von Diazomethan in Lösung	44
b) von Diazomethan gasförmig	46
2. von Diazoalkanen	46
F. Photolytische Zersetzungen von Diazoalkanen	47
VII. Ausgangsverbindungen, Reaktionsprodukte, Vergleichssubstanzen	48
A. Reaktionen mit Diazomethan	48
B. Reaktionen mit 1-Diazo-2-methylpropan	63
C. Reaktionen mit 1-Diazo-2-äthylbutan	65
D. Reaktionen mit 1-Diazo-2-methylpropan	71
VIII. Literaturverzeichnis	75

I. EINLEITUNG

Unter carbenoiden Reaktionen¹⁾ versteht man Reaktionen des zweibindigen ungeladenen Kohlenstoffs.

Durch Abspaltung einer geeigneten doppelbindigen Gruppe (Photolyse, Thermolyse, Katalyse) oder zweier geeigneter einbindiger Substituenten (α -Eliminierung) vom Kohlenstoff kommt man zu der reaktionsfähigen, kurzlebigen Stufe des Carbenoids oder zu der noch energiereicheren, kein stabilisierendes Agens enthaltenden Stufe des "freien" Carbens.

Zur Erzeugung von Carbenen und Carbenoiden nehmen Diazoverbindungen, besonders Diazoalkane, eine wichtige Stellung ein. Der energetisch günstige Austritt der Diazogruppe als Stickstoff ermöglicht einen relativ einfachen Zugang zu Alkylcarbenen und Alkylcarbenoiden.

II. ALLGEMEINER TEIL

A. Reaktionen des Methylen

Diazomethan wird meistens durch Photolyse²⁻⁵⁾ oder Katalyse⁶⁻¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾, besonders mit Kupfersalzen, in Methylen und Stickstoff zersetzt.

Während bei der photolytischen Zersetzung mit großer Wahrscheinlichkeit kurzzeitig freies Carben auftritt, nimmt man an, daß bei katalytischen Reaktionen mit Diazomethan ein Methylen-Kupfersalz-Komplex die reaktionsfähige, carbenoide Zwischenstufe bildet, die elektrophile Reaktionen eingeht, aber nicht mit C-H Bindungen reagiert.

Über die Bindungsverhältnisse zwischen Methylen und dem Kupfersalz-Katalysator besteht keine Klarheit.

Der Komplex wird sowohl als $X-\overset{-}{Cu}-\overset{+}{CH_2}$ ⁶⁾⁹⁾ wie auch

als $X-CH_2-Cu$ ¹⁴⁾ beschrieben. Die im folgenden verwendete Bezeichnung $:CH_2(CuX)$ soll keine Aussage über

Aufbau und Bindungen machen.

Die Reaktionsmöglichkeiten dieser Zwischenverbindung in protonenfreien Medien sind folgende:

1. Dimerisierung (Polymerisation)¹⁴⁾
2. Addition an olefinische Doppelbindungen⁶⁻⁸⁾¹⁰⁾¹⁶⁾¹⁷⁾
und Homologisierung von Aromaten⁹⁾¹¹⁻¹³⁾¹⁸⁾
3. C-X Einschlebung (Angriff des Methylen am nucleophilen Heteroatom X und Folgereaktionen)¹⁹⁻²¹⁾

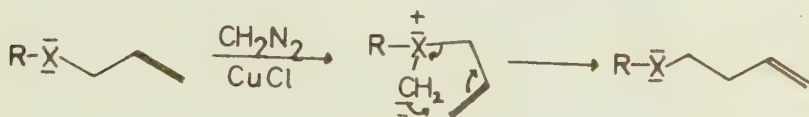
Die Dimerisierung oder Polymerisation tritt immer dann ausschließlich oder vorwiegend ein, wenn ein nucleophiler Reaktionspartner nicht oder nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung steht, oder wenn die Dimerisierung schneller abläuft als die Addition. Deshalb findet auch beim Überschuß eines Nucleophils die Dimerisierung als Nebenreaktion statt.

Die Addition an olefinische Doppelbindungen ist eine häufig in präparativem Maßstab verwendete Reaktion, die formal, wie folgt, abläuft:



Diese Reaktion weist Ähnlichkeit auf mit der von H.Simmons und R.D.Smith²²⁻²⁵⁾ durchgeführten Cyclopropanisierung von Doppelbindungen mit Methylenjodid und einem Cu-Zn-Paar, ebenso mit den von G.Wittig und K.Schwarzenbach⁶⁾ untersuchten Reaktionen mit Zinkhalogeniden und den von H.Hoberg²⁶⁻²⁸⁾ beschriebenen Reaktionen mit Aluminiumhalogeniden.

Nach Arbeiten von W.Kirmse und M.Kapps^{20,21)} ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß nicht nur durch Belichtung entstandene Carbene,²⁻⁴⁾ sondern auch Methylen-Kupfersalz-Komplexe am freien Elektronenpaar eines nucleophilen Heteroatoms angreifen (neben Addition an Doppelbindungen). Eine nicht faßbare Ylid-Zwischenstufe reagiert bei Allylderivaten unter Allylumlagerung zu den entsprechenden Butenylverbindungen nach folgendem Mechanismus:


$$R-X- = R-S-; R-O-; Cl-; Br-$$

B. Reaktionen der Alkylcarbenoide

Sowohl die Photolyse²⁹⁾³¹⁾ als auch die Katalyse²⁹⁻³²⁾ findet bei der Zersetzung höherer Diazoalkane breite Anwendung. Grundlegende Unterschiede in den Stabilisierungsreaktionen zwischen photolytisch und katalytisch erzeugten Alkylcarbenoiden zeigen sich nicht. Beide Spezies sind zur intramolekularen C-H Einschlebung befähigt. Das dürfte weitgehend mit dem Vermögen des Alkylcarbens zu erklären sein, die bei der Photolyse erhaltene Überschußenergie²⁹⁾ auf ein relativ großes Molekülgerüst zu verteilen. Dadurch gleicht sich das Verhalten des Alkylcarbens dem des selektiver reagierenden, energieärmeren, katalytisch erzeugten Carbenoids in wesentlich stärkerem Maße an, als es beim Methylen der Fall ist. Im Einklang damit steht nach Arbeiten von G. Wächtershäuser und W. Kirmse²⁹⁾ die Tatsache, daß die Selektivität der thermisch erzeugten Alkylcarbene mit zunehmender Molekülgröße ansteigt.

Die Stabilisierung alkylcarbenoider Zwischenverbindungen kann inter- und intramolekular verlaufen.³⁰⁾³³⁾³⁴⁾ Die intermolekularen Reaktionen treten hier gegenüber den intramolekularen Reaktionen stark in den Hintergrund. Nur wenn intramolekulare Reaktionen sehr erschwert oder nicht möglich sind, weichen Alkylcarbenoide auf intermolekulare Reaktionen aus (Dimerisierung, Azinbildung).³⁰⁾³⁴⁾ Bei intramolekularen Stabilisierungsreaktionen von alkylcarbenoiden Zwischenverbindungen handelt es sich immer um Einschlebensreaktionen, meistens um eine Einschlebung in die β -C-H Bindung (Hydridverschiebung) oder in die γ -C-H Bindung (Cyclopropanbildung), seltener um eine Einschlebung in C-C Bindungen (Alkylwanderung).

III. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit wird die Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von einigen organischen Stickstoffverbindungen untersucht. Es sind dies Triäthylamin, Dimethyl-allylamin, NN-Dimethyl-O-allylhydroxylamin, Dimethyl-allylaminoxid, Allylazid.

Es interessiert neben der Addition an Doppelbindungen des Allylsystems zu Cyclopropanderivaten, ob ein elektrophiler Angriff des Methylens am Stickstoff- oder Sauerstoffatom zu Folgeprodukten führt.

Zur weiteren Untersuchung der Stabilisierungsreaktionen katalytisch erzeugten Methylens in protonenfreien Medien wird die Anlagerung an Doppelbindungen des cis/trans-Pentens(2) und des trans-Butens unter Mitwirkung eines optisch aktiven Kupferkomplexes studiert.

Der sterische Einfluß optisch aktiver Katalysatoren auf die Bildung von Reaktionsprodukten wird weiter untersucht durch Verwendung einiger optisch aktiver Metall- und Protonenkatalysatoren zur Erzeugung von Alkylcarbenoiden aus 1-Diazo-2-äthylbutan und 1-Diazo-2-methylbutan.

Bei der Stabilisierung von katalytisch und photolytisch zersetztem 1-Diazo-2-methylpropan und 1-Diazo-2D-2-methylpropan auftretende Isotopeneffekte werden gemessen.

IV. Reaktionen und Ergebnisse

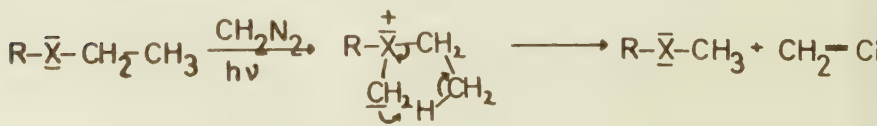
A. Diazomethan und organische Stickstoffverbindungen

Alle im folgenden beschriebenen Versuche wurden, wenn nicht auf Abweichungen hingewiesen ist, auf gleiche Weise durchgeführt:

Man versetzt das unverdünnte, gekühlte Ausgangsprodukt mit dem Kupferkatalysator und läßt unter starkem Rühren langsam eine gekühlte, ätherische Diazomethanlösung zutropfen. Nach beendeter Reaktion wird das Kupfersalz abfiltriert und der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rückstand, bestehend aus dem Ausgangsprodukt, geringen Mengen Reaktionsprodukt und noch etwas Lösungsmittel wird im Vakuum von kleinen Katalysatormengen abgezogen, in einer Kühlfalle gesammelt und gaschromatographisch untersucht.

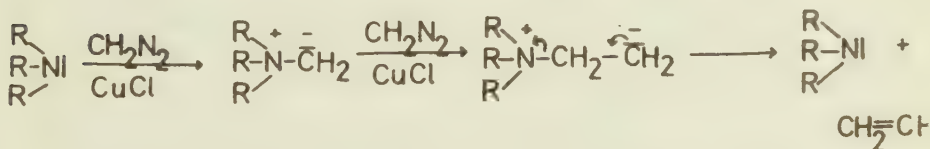
1.a) Umsetzung von Triäthylamin mit Diazomethan unter Kupfer(I)-chlorid- und Kupfer(II)-chlorid-katalyse

Der Versuch, Triäthylamin mit Diazomethan umzusetzen, sollte zeigen, ob unter den katalytischen Bedingungen ein analoges Umsetzungsprodukt entsteht, wie es H.Meerwein und Mitarbeiter²⁾ und V.Franzen und L.Fikentscher³⁵⁾ durch Belichten von Diazomethan in Gegenwart von Alkyläthern erhalten haben. Es sind dies Umlagerungsprodukte (Eliminierungsprodukte), die mit großer Wahrscheinlichkeit aus kurzzeitig bestehenden ylidähnlichen Zwischenverbindungen hervorgegangen sind:



Das Gaschromatogramm zeigt kein Umsetzungsprodukt unter den gewählten Bedingungen. Ein Versuch, bei dem Diazomethan in Triäthylamin entwickelt und katalytisch zersetzt wurde, führte ebenfalls zu keinem Reaktionsprodukt.

Es kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob ein Angriff durch das Methylen-Kupferhalogenid überhaupt nicht erfolgt, weil die Dimerisierung schneller abläuft, oder ob eine Ylid-Zwischenverbindung kurzzeitig besteht, jedoch eine Weiterreaktion auf die oben beschriebene Weise nicht stattfindet und, eher ein zweites Methylen elektrophil am ersten angreift und zum Äthylen weiter reagiert:

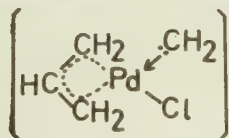


Man kann annehmen, daß diese Reaktion neben der Dimerisierung abläuft. Denn die Tendenz eines Heteroatoms, in ein Ylid überzugehen, dürfte mit dem Vermögen, Onium-Salze zu bilden, gleichlaufen. Die Reihe $\text{Hal} < \text{O} < \text{S} < \text{N}$ entspricht dem Bildungsvermögen von Onium-Salzen. Entscheidend für die Weiterreaktion scheint die Aktivierungsenergie zu sein, um die $\text{X}-\text{C}$ -Ylidbindung wieder zu lösen.

Umsetzung von Triäthylamin mit Diazomethan in Gegenwart eines π -Allyl-palladiumchlorid-Komplexes

Nach R.K. Armstrong³⁹⁾ werden Diazoverbindungen durch

π -Allyl-palladiumchlorid-Komplexe katalytisch zersetzt. Dabei soll ein π -Allyl-methylen-palladiumchlorid-Komplex die reaktionsfähige, dem Methylen-Kupferchlorid-Komplex entsprechende Zwischenstufe bilden:



In Gegenwart von Triäthylamin ist kein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen dem Kupferchlorid- und dem Allyl-palladiumchlorid-Komplex zu beobachten. In beiden Fällen entsteht kein Reaktionsprodukt, das eindeutig aus einem elektrophilen Angriff am Stickstoffatom hervorgegangen ist.

b) Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von Triäthylamin

Um Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, wurde das Diazomethan direkt in reinem Triäthylamin erzeugt und die stark gelbe Lösung unter Kühlung mit ultravioletttem Licht bestrahlt.

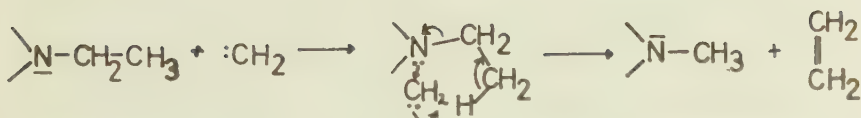
Das Gaschromatogramm zeigte drei Umsetzungsprodukte, die durch Gaschromatographie von Vergleichssubstanzen mit gleicher Retentionszeit identifiziert wurden. Es sind dies

	Ausbeuten	
	abs.	rel.
Diäthyl-n-propylamin	11,6-13,5%	54%
Diäthyl-iso-propylamin	9,0-10,4%	42%
Diäthyl-methylamin	0,7- 1,0%	4%

Diäthyl-n-propylamin und Diäthyl-iso-propylamin entstehen durch C-H-Einschiebung (C-H Alkylierung) des intermediär auftretenden Carbens in eine α - und β -C-H Bindung eines Äthylrestes. Dabei ist eine leichte Bevorzugung der α -C-H Bindung zu erkennen. Berücksichtigt man, daß auf zwei α -C-H Bindungen drei β -C-H Bindungen entfallen, beträgt das Einschiebungsverhältnis $\alpha/\beta = 1,17$.

Ähnliche Werte wurden für die Einschiebung in C-H Bindungen von Äthern gefunden.⁷⁹⁾ Diese Reaktion läuft nicht über ein Ylid³⁵⁾, was hier auch gelten dürfte.

Für die Bildung des Diäthyl-methylamins ist folgender Weg nach V. Franzen und L. Fikentscher³⁵⁾ gut denkbar:



Es ist nicht zu entscheiden, ob wirklich ein Stickstoff-Ylid aufgetreten ist oder ein ylidähnlicher Zwischenzustand vorhanden war.

Das durch Photolyse entstandene Carben bringt im Gegensatz zum Methylen-Kupferhalogenid-Komplex soviel Energie mit, daß in geringem Maß eine C-N Bindung geknüpft und eine C-N Bindung gelöst werden kann.

2. Umsetzung von Dimethyl-allylamin mit Diazomethan unter Kupfer(I)chlorid- und Kupfer(I)iodid-Katalyse

a) in Äther

Das einzige Reaktionsprodukt sowohl der Kupfer(I)-chlorid- als auch der Kupfer(I)-jodid katalysierten Umsetzung ist Dimethyl-cyclopropyl-methylamin⁴⁹). Die Ausbeuten, bezogen auf Diazomethan, liegen bei der Kupferchlorid-katalysierten Reaktion zwischen 3 und 4,5%, bei der Kupferiodid-katalysierten Reaktion bei 0,7%.

Das IR-Spektrum des gaschromatisch abgetrennten Reaktionsprodukts zeigt keine charakteristische C-C Doppelbindungsbande bei 1800 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum sind keine Signale zwischen 4 und 7 ppm von olefinischen Protonen vorhanden, sondern ein für Cyclopropane charakteristisches Multiplett zwischen 0 und 1 ppm.

Eventuell durch Allylumlagerung entstandenes Dimethyl-butenylamin konnte nicht nachgewiesen werden.

Wie bei vorhergehenden katalytischen Diazomethanumsetzungen zeigt sich, daß das Methylen-kupferhalogenid nicht die entsprechende Energie besitzt, um unter gleichzeitiger Knüpfung und Lösung einer C-N Bindung nach oben angegebenem Schema zu reagieren.

b) in Methylenchlorid

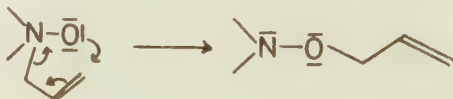
Der Einfluß des polarereren Methylenchlorids (7,0D) gegenüber Diäthyläther (4,4D) zeigt sich in einer wesentlich höheren Ausbeute an Dimethyl-cyclopropyl-methylamin. Es wurden, auf Diazomethan bezogen, 17,3-26,3% erhalten.

Andere Reaktionsprodukte wurden auch hier nicht gefunden.

3. Umsetzung von Dimethyl-allylaminoxid mit Diazomethan unter Kupfer(I)chlorid-Katalyse in Methylenchlorid

Da sich Dimethyl-allylaminoxid in keinem geeigneten protonenfreien Lösungsmittel löst, wurde das reine, viskose Aminoxid mit katalytischen Mengen Kupfer(I)chlorid versetzt und sofort unter starkem Rühren Diazomethan in Methylenchlorid zugetropft. Vor der Zugabe der Diazomethanlösung zeigte sich schon eine leichte Gasentwicklung, die auch nach beendeter Reaktion nicht aufhörte und als Zerfall von Dimethyl-allylaminoxid in Dimethylallylamin und Sauerstoff unter Kupfersalz-Katalyse erkannt wurde. Mit Kupfer(II)chlorid reagiert Dimethylallyl-aminoxid in der gleichen Weise sehr heftig, daneben ist eine Umlagerung in NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin zu beobachten.

Um die Reaktionslösung gaschromatographisch untersuchen zu können, wurde das schwerflüchtige Dimethyl-allylaminoxid durch Erhitzen in das leichtflüchtige NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin umgelagert. Die Umlagerung wird wie folgt beschrieben:⁵²⁾



Der Reaktionslösung wird nach beendeter Diazomethanzugabe Dekalin zugesetzt, damit beim Destillieren eine zu heftige Reaktion des Aminoxids mit dem Kupferkatalysator vermieden wird. Als Destillationsrückstand bleiben Dekalin und teerige Produkte. Alle Substanzen, die unterhalb des Siedepunktes von Dekalin übergehen, werden gaschromatographisch untersucht.

Es zeigt sich, daß aus über 30% des Aminoxids während der Reaktion mit Diazomethan und während der Destillation das Amin entstanden ist. Die Menge des NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamins entspricht der Menge des nicht zersetzten Dimethyl-allylaminoxids.

Reaktionsprodukte, die aus einer Umsetzung mit Diazomethan hervorgegangen sind, konnten nicht gefunden werden. Es ist möglich, daß das aufgeschlammte Aminoxid für eine Reaktion mit Diazomethan auch durch starkes Rühren nicht fein genug verteilt war.

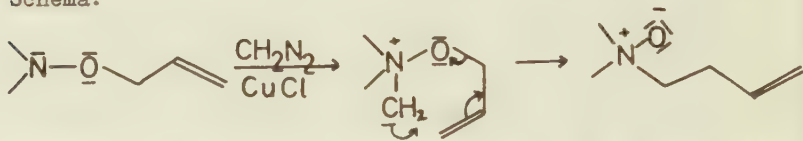
4. Umsetzung von NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin mit Diazomethan unter Kupfer(I)chlorid-Katalyse in Äther

Das durch Umlagerung von Dimethyl-allylaminoxid entstandene NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin ist identisch mit dem Produkt aus O-Allyl-hydroxylamin und Dimethylsulfat. Es wird in der gleichen Weise wie Dimethyl-allylamin mit Diazomethan umgesetzt.

Neben der Cyclopropanbildung sind noch zwei Möglichkeiten eines elektrophilen Angriffs des Methylens am Molekül gegeben.

Eine Reaktion des Methylens mit dem Sauerstoffatom würde nach den Ergebnissen von W.Kirmse und M.Kapps²¹⁾ zu NN-Dimethyl-O-butenyl-hydroxylamin führen.

Ein primärer Angriff des Methylens am Stickstoffatom könnte Dimethyl-butenyl-aminoxid ergeben, nach dem Schema:



Das einzige gefundene Reaktionsprodukt ist das präparativ gaschromatographisch abgetrennte NN-Dimethyl-O-cyclopropylmethyl-hydroxylamin. Im IR-Spektrum ist keine C-C Doppelbindungsbande bei 1800 cm^{-1} vorhanden. Das NMR-Spektrum zeigt keine olefinischen Protonen im Bereich zwischen 5 und 7 ppm, dafür aber ein für Cyclopropane charakteristisches Multiplett zwischen 0 und 1 ppm. Die Ausbeute des NN-Dimethyl-O-cyclopropylmethyl-hydroxylamins bezogen auf Diazomethan beträgt 7,3%.

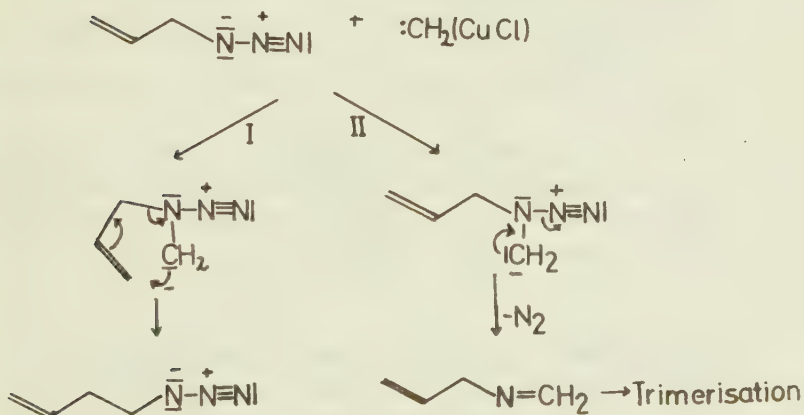
Um auf eventuell nach oben genanntem Schema entstandenes Dimethyl-butanylaminoxid zu prüfen, werden nach der Diazomethanzersetzung alle leicht siedenden Substanzen abdestilliert und der Rückstand mit Zink in salzsaurem Medium reduziert. (Ein Vorversuch hatte ergeben, daß sich Triäthylaminoxid mit Zink und Salzsäure glatt zu Triäthylamin reduzieren läßt.)

Neben der Ausgangsverbindung und dem bereits beschriebenen Cyclopropenderivat wurde im ätherischen Auszug der Reduktionslösung gaschromatographisch kein Dimethyl-butenylamin gefunden.

In Übereinstimmung mit der Reaktion von Dimethylallylamin hat sich auch hier ein eventuell entstandenes Stickstoffylid nicht umgelagert. Daß keine Umlagerung über ein Sauerstoffylid stattgefunden hat, wie sie W.Kirmse und M.Kapps beschrieben haben²¹⁾, stützt die Annahme, daß das Stickstoffatom gegenüber Methylen nucleophiler ist als ein analoges Sauerstoffatom, das gebildete Ylid aber nicht zur Umlagerung befähigt ist.

5. Umsetzung von Allylazid mit Diazomethan unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse in Äther und Methylenchlorid

Im Unterschied zu tertiären Allylaminverbindungen hat Allylazid zwei Möglichkeiten, sich nach dem elektrophilen Angriff eines Methylens am Stickstoffatom zu stabilisieren. Neben der schon beschriebenen Kettenverlängerung durch Allylumlagerung (I) zu Butenylazid ist noch eine Stickstoffabspaltung (II) aus dem intermediär entstandenen Ylid denkbar:



Der Versuch zeigt, daß die Reaktion (II) auf Grund des mit Energiegewinn verbundenen Austritts von molekularem Stickstoff ausschließlich abläuft. Das entstehende N-Allyl-alddimin trimerisiert zu 1.3.5.-Triallyl-hexa-hydro-s-triazin und wurde als solches im hochsiedenden Destillationsrückstand des Reaktionsgemisches gefunden und durch Vergleich des IR-Spektrums, des Siedepunkts und der Brechzahl mit 1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin, synthetisiert aus Allylamin und Formaldehyd, identifiziert.

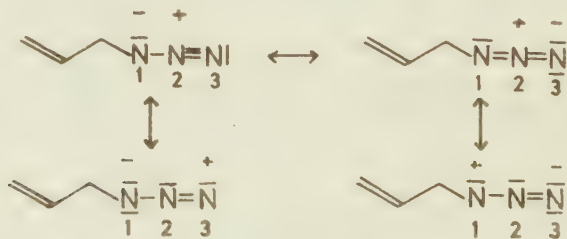
Daneben findet die Cyclopropanisierung der Allyldoppelbindung statt. Das IR-Spektrum des gaschromatographisch abgetrennten Cyclopropyl-methylazids zeigt keine C-C Doppelbindungsbande bei 1600 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum weist, wie alle Cyclopropanderivate, statt der Signale der olefinischen Protonen zwischen 5 und 7 ppm ein charakteristisches Multiplett zwischen 0 und 1 ppm auf.

Die Reaktionsprodukte entstanden in den Ausbeuten:

	in Äther		in Methylenchlorid	
	abs.	rel.	abs.	rel.
Cyclopropyl-methylazid	7%	21,5%	7,8%	16%
1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin	25,9%	78,5%	41,6%	84%

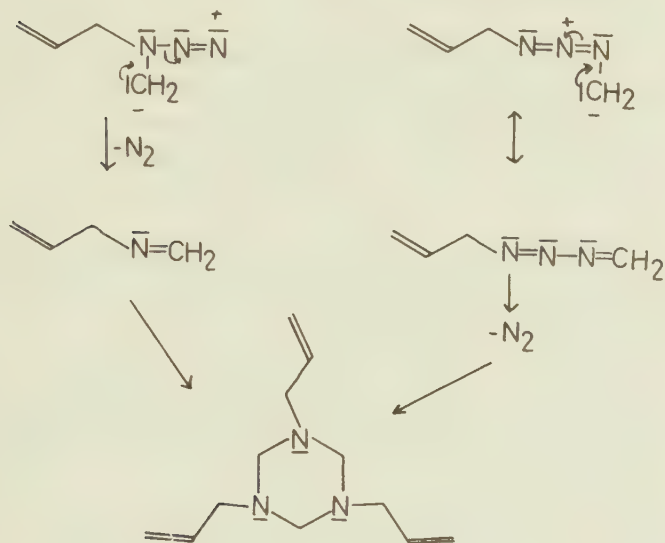
Auch hier sind die Ausbeuten im polareren Methylenchlorid größer.

Die mesomere Azidgruppe kann an allen drei Stickstoffatomen elektrophil angegriffen werden. Auf Grund der Mesomerie ist aber der alkylierte und der endständige Stickstoff nucleophiler:



Es kann daher angenommen werden, daß ein elektrophiler Angriff vorzugsweise am Stickstoffatom 1 und 3 stattfindet. Aber nur das Produkt, hervorgegangen aus der Reaktion des Methylens mit dem alkylierten Stickstoffatom 1, hat die Möglichkeit, sich leicht durch Stickstoffabspaltung zu stabilisieren, während ein am endständigen Stickstoffatom methyleniertes Azid wahrschein-

lich erst nach der Bildung eines Aldimins in einem weiteren Reaktionsschritt unter Stickstoffabgabe zum gleichen Endprodukt führen würde:



Die Möglichkeit, daß das intermediär entstehende Aldimin erst nach der Abspaltung von Stickstoff aus dem Azid gebildet wird, scheidet aus, da Allylazid nicht unter den gewählten Bedingungen mit Kupfer(I)chlorid reagiert.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Methylenaddition am Stickstoff stattfindet, Folgeprodukte aber nur erhalten werden, wenn das dabei entstehende Zwischenprodukt eine geeignete Stabilisierungsmöglichkeit hat.

B. Diazomethan und Olefine

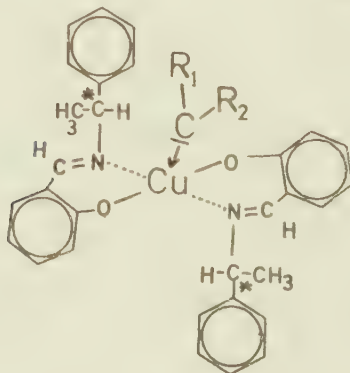
Die Umsetzungen dieses Abschnitts werden, wie folgt, ausgeführt:

In eine gekühlte Aufschlämmung des Katalysators im unverdünnten Olefin wird mit Stickstoff aus einer Dekalin-Lösung Diazomethan eingeleitet. Reaktions- und Ausgangsprodukt werden durch Destillation vom Katalysator getrennt und gaschromatographisch untersucht.

Umsetzung cis/trans-Penten(2) und trans-Buten(2) mit Diazomethan unter Bis(N(S)- α -phenyläthyl-salicyl-aldiminat)kupfer(II)-Katalyse

Die Anlagerung eines aus einer Diazoverbindung und optisch aktivem Bis(N- α -phenyläthyl-salicyl-aldiminat)kupfer(II) hergestellten Carbenoids an olefinische Doppelbindungen zu optisch aktiven Cyclopropanerivaten ist eine bekannte Reaktion.⁵⁹⁾ Sie wurde von H. Nozaki et. al. mit Diazoessigester in einem Überschuß an Styrol durchgeführt. Die Ausbeuten an optisch aktiven Cyclopropanen betrugen 6%.

Die Autoren schlagen einen Carben-Kupferkomplex folgender Anordnung vor:

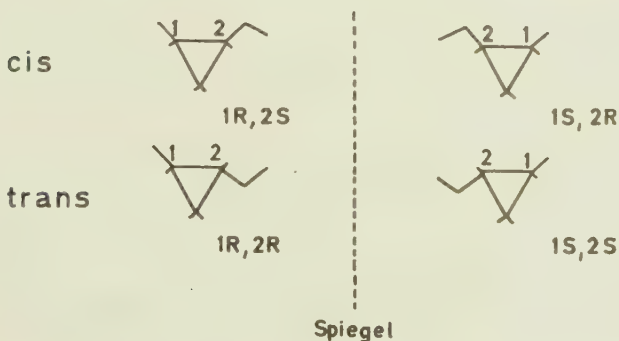


Das substituierte Carben ist fünfter Ligand in dem dissymmetrischen Kupferkomplex.

Angeichts dieser Befunde schien es interessant zu prüfen, ob Methylen ($R_1 = R_2 = H$) als Ligand an einem optisch aktiven Bis(N- α -phenyläthyl-salicyl-aldiminat) kupfer(II) mit nicht aktivierten olefinischen Doppelbindungen zu optisch aktiven Cyclopropanverbindungen führt.

Das Produkt der Umsetzung von cis/trans-Penten(2) mit dem optisch aktiven Methylen-Kupferchelatkomplex der (S)-Konfiguration ist cis- und trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan in ca. 85%iger Ausbeute bezogen auf Diazomethan. Je ein ml dieser präparativ gaschromatographisch abgetrennten Reaktionsprodukte wird in dm-Küvetten optisch vermessen. Es wird bei polarisiertem Licht von $365m\mu$ Wellenlänge gemessen, um hohe Drehwerte (kleine Meßfehler) zu erhalten. Der Drehwert für das trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan ist $\alpha_{365}^{20} = +0,337^\circ$, das entspricht einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_{365}^{20} = +0,483^\circ$. Das cis-1-Methyl-2-äthylcyclopropan zeigt eine optische Drehung von $\alpha_{365}^{20} = +0,016^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} = 0,023^\circ$.

Wenn cis- und trans-Verbindung in gleicher optischer Ausbeute entstehen, muß die cis-Verbindung ein geringes optisches Drehvermögen haben. Das wird verständlich, wenn man die Symmetrieeigenschaften der cis- und trans-Verbindung vergleicht.



Das cis-Cyclopropanmolekül ist wesentlich "symmetrischer" aufgebaut, als das trans-Molekül, eine Drehung des polarisierten Lichts findet daher in geringerem Maße statt.

Eine Konfigurationszuordnung und eine annähernde Bestimmung der optischen Ausbeute an (+)-trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropans erscheint möglich auf Grund der von W.Kirmse und W.von E.Doering⁶⁰⁾ durchgeführten und hier zum Teil reproduzierten Arbeit über die absolute Konfiguration des trans-1,2-Dimethylcyclopropans.

(-)-Amylalkohol, (-)(S)-2-Methylbutanol-1, mit einer spezifischen Drehung von $\alpha_D^{20} = 5,71^\circ$ wird unter Konfigurationserhaltung mit Thionylchlorid in das (+)(S)-1-Chlor-2-methylbutan $\alpha_D = +1,39^\circ$ überführt.⁶¹⁾ Dieses wird der α -Elimination mit Natrium unterworfen und das unter anderem entstandene trans-(-)(1R)(2R) Dimethylcyclopropan in angereicherter Lösung optisch vermessen. Für die reine Antipode ergibt sich eine spezifische Drehung von $[\alpha]^{365} = -125,3^\circ$.

Setzt man voraus, daß gleichsinnig drehende Antipoden des trans-1,2-Dimethylcyclopropans und des trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropans gleiche Konfiguration besitzen, dann folgt für die absolute Konfiguration des (+)-1-Methyl-2-äthylcyclopropan 1S, 2S.

Eine angenäherte Ausbeute des (+)trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropans läßt sich durch einen Vergleich der Addition des Methylen-bis(N-(S)- α -phenyläthyl-salicylal-diminat)kupfer(II) an trans-Penten(2) mit der an trans-Buten(2) angeben.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen erhaltenes trans-1,2-Dimethylcyclopropan wird präparativ gaschromatographisch von der Ausgangsverbindung getrennt und in einer dm-Küvette bei 0°C optisch vermessen. Der Drehwert für das trans-1,2-Dimethylcyclopropan beträgt $\alpha^0 = +0,295^\circ$, das entspricht einer spezifischen Drehung von $[\alpha]^{365} = +0,441^\circ$.

Da die spezifische Drehung einer reinen Antipode $[\alpha]^{20}_{365} = 125,3^\circ$ beträgt, ergibt sich eine Ausbeute von etwa 0,38% (+)(1S)(2S)-1-Methyl-2-äthylcyclopropan und 0,35% (+)(1S)(2S)-1,2-Dimethylcyclopropan.

Ein unmittelbarer Vergleich innerhalb annehmbarer Fehlergrenzen zwischen trans-Dimethyl- und trans-Methyl-äthylcyclopropan gleicher Konfiguration erscheint zulässig, da der größte Beitrag zum optischen Drehvermögen von der Dissymetrie der Gesamtmolekel herrührt, die bei beiden Verbindungen sehr ähnlich ist.

Der geringe Einfluß der zusätzlichen Methylgruppe im Methyl-äthylcyclopropan auf das optische Drehvermögen zeigt sich beim Vergleich der cis-Cyclopropanverbindungen.

Das cis-1,2-Dimethylcyclopropan ist ein symmetrisches Molekül (Spiegelebene) und zeigt kein optisches Drehvermögen. Das cis-1-Methyl-2-äthylcyclopropan-molekül zeigt zwar optische Aktivität, das Drehvermögen (abgeschätzte spezifische Drehung der reinen Substanz $[\alpha]^{20}_{365} \approx 6^\circ$) ist jedoch nur etwa 5% des Drehwerts des trans-Moleküls.

Wenn man diesen Befund auf die trans-Systeme überträgt, ist der "Beitrag" der zusätzlichen Methylgruppe, des trans-Methyl-äthylcyclopropan zum optischen Drehvermögen größenordnungsmäßig 5%.

Vergleicht man den gemessenen Drehwert des trans-Dimethylcyclopropan mit dem des trans-Methyl-äthylcyclopropan, so zeigt sich ein Unterschied von 8,7%. Die optischen Ausbeuten sind wesentlich geringer als bei Nozaki et.al.⁵⁹⁾. Während dort das carbenoide Zentrum selbst chirale Eigenschaften annehmen kann, ist dies bei meinen Versuchen nicht möglich (zwei gleiche Liganden).

Daß aber dennoch eine Antipode vorzugsweise gebildet wird, zeigt, daß die Addition des Methylens an das Olefin im Wirkungsbereich des Katalysators stattfinden muß. Dieser Befund stützt die Annahme, daß katalytisch zersetztes Diazomethan nicht als freies Carben, sondern als Methylen-Metallkomplex bis zur Addition besteht.

C. Katalytische Zersetzung von 1-Diazo-2-äthylbutan

Nicht nur eine Addition von Carbenoiden an olefinische Doppelbindungen, sondern auch eine intramolekulare Stabilisierungsreaktion, die γ -C-H Einschlebung von Alkylcarbenen bzw. -carbenoiden führt zu Cyclopropanen.²⁹⁾³⁰⁾

Im folgenden Teil werden Cyclopropanverbindungen hergestellt und untersucht, die durch katalytische Zersetzung mit optisch aktiven Silbersalzen und optisch aktiven Alkoholen aus Diazoalkanen erzeugt werden.

Die Diazoverbindung in Pentan wird bei Raumtemperatur langsam in eine Aufschlammung des Silberkatalysators gegeben oder in überschüssigem Alkohol bei 130° - 170°C zersetzt. Die Reaktionsprodukte werden abdestilliert und Cyclopropane, die in 15-30%iger Ausbeute entstehen, präparativ gaschromatographisch abgetrennt.

Hinsichtlich weiterer Reaktionsprodukte und ihrer Zusammensetzung wird auf die Literatur verwiesen.²⁹⁾³⁰⁾

1. Katalytische Zersetzungen mit optisch aktiven Silbersalzen

Die Zersetzung von Diazoalkanen mit Kupferkatalysatoren gibt fast ausschließlich β -C-H Einschlebungserzeugnisse (Olefine). Silberkatalysatoren bewirken bis zu 30% γ -C-H Einschlebung bei Alkylcarbenoiden.

Ein dem Bis(N- α -phenyläthyl-salicylaldehyd)kupfer(II) entsprechender Silberkomplex konnte nicht hergestellt werden. Es wurden deshalb optisch aktive Silbersalze und Silberkomplexe folgender Verbindungen zur katalytischen Zersetzung von 1-Diazo-2-äthylbutan verwendet:

(+)-L-Alanin

(-)-D-Alanin

(+)-Campher-10-sulfonsäure

(+)-Ketopinsäure

(+)O,O'-Dinitro-O,O'-diphenssäure

(+)L- α -Phenyläthylamin

(-)D- α -Phenyl-äthylamin

Die optische Drehung polarisierten Lichts der Wellenlänge 365m μ , die daraus berechnete spezifische Drehung und die optische Ausbeute der gaschromatographisch abgetrennten trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropane wird in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Katalysator	Drehung bei 20°C α_{365}	spez. Drehung [α] ₃₆₅	optische Ausbeute	Konfi- guration
(+)L-Silber- α -amino-propionat	+ 0,065°	+ 0,093°	0,07%	1S, 2S
(-)D-Silber- α -amino-propionat	- 0,075°	- 0,107°	0,09%	1R, 2R
(+)Silber-Campher-10-sulfonat	+ 0,074°	+ 0,106°	0,08%	1S, 2S
(+)Silber-ketopinat	+ 0,189°	+ 0,271°	0,22%	1S, 2S
Silberkomplex mit (+)L- α -Phenyl-äthylamin	- 0,040°	- 0,057°	0,05%	1R, 2R
Silberkomplex mit (-)D- α -Phenyl-äthylamin	+ 0,027°	+ 0,039°	0,03%	1S, 2S
mono Silbersalz der (+) OO'-Dinitro-OO'-diphenssäure	+ 0,034°	+ 0,049°	0,04%	1S, 2S

Bei der Berechnung der Ausbeuten wird wie früher die Voraussetzung gemacht, daß gleiche Konzentrationen der gleichen Antipoden des trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan und des trans-1,2-Dimethylcyclopropan polarisiertes Licht gleicher Wellenlänge um den gleichen Betrag drehen.

Um die annähernde Richtigkeit dieser Annahme weiter zu stützen, wurde das trans-1,2-Dimethylcyclopropan durch katalytische Zersetzung von 1-Diazo-2-methylbutan mit (+)Silberketopinat erzeugt. Eine 11,2%ige Lösung von trans-1,2-Dimethylcyclopropan in Isopenten zeigt eine op-

tische Drehung von $\alpha_{365}^{\circ} = +0,020^{\circ}$, das entspricht einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_{365}^{\circ} = +0,27^{\circ}$ und einer optischen Ausbeute von 0.22%.

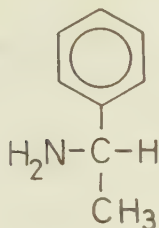
Die geringen Ausbeuten einer Antipode zeigen auch hier die relativ freie Beweglichkeit des mit dem Metallkatalysator verbundenen Carbenoids. Dies wird deutlich, wenn man sich veranschaulicht, wie "weit" das Asymmetriezentrum des Katalysators vom Reaktionszentrum des Carbenoids entfernt ist. Daß die Entfernung Asymmetriezentrum - Reaktionszentrum eine Rolle spielt, zeigt ein Vergleich der Umsetzungen mit Silber-campher-10-sulfonat und mit Silberketopinat. In beiden Fällen ist der Aufbau und die Konfiguration des asymmetrischen Teils des Katalysatormoleküls gleich. Der Metall-Alkylcarben-Komplex ist jedoch bei der Reaktion mit Silberketopinat mindestens um die Länge einer C-S Bindung näher am asymmetrischen Teil des Moleküls. Dies bewirkt eine Steigerung der asymmetrischen Induktion bei der γ -C-H Einschiebung um das 2,7fache.

Bei der Katalyse mit dem mono Silbersalz der (+) 0,0'-Dinitrodiphenylsäure ist eine Überlagerung durch eine Protonenkatalyse³⁰⁾ möglich, da noch ein Proton einer Carboxylgruppe katalytisch wirken kann. Das sehr geringe asymmetrische Induktionsvermögen dieses Systems kann mit der großen Entfernung Reaktionszentrum-Asymmetriezentrum des Katalysators erklärt werden.

Das asymmetrische Induktionsvermögen des Alanins ordnet sich in diese Vorstellungen ein.

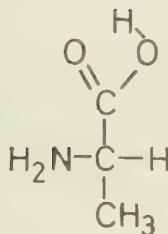
Eine Umkehrung der absoluten Konfigurationen der Cyclopropane zeigt die Katalyse mit einem Silberkomplex von D- und L- α -Phenyl-äthylamin gegenüber der katalytischen Zersetzung mit D- und L-Silber- α -aminopropionat. D- α -Phenyl-äthylamin und L-Alanin haben die gleiche konfigurative Anordnung bezüglich der Größe der Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoff.

Fischer Projektionen



S

(-)-D- α-Phenyl-äthylamin



S

(+)-L-Alanin

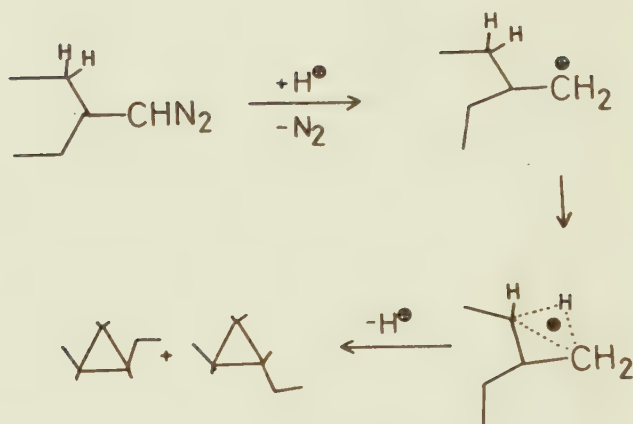
Dies scheint entscheidend für die Konfiguration des bevorzugt entstehenden Cyclopropans zu sein.

Alle katalytischen Zersetzungen des 1-Diazo-2-methyl-butans und des 1-Diazo-2-äthylbutans mit optisch aktiven Silberverbindungen zeigen eine Beteiligung des Katalysators während der intramolekularen Stabilisierungsreaktion des Carbenoids. Das Metall mit Anion bewirkt nicht nur eine Abspaltung der Diazogruppe als Stickstoff, sondern wirkt auf das Carben bis zur Abreaktion ein.

2. Zersetzungen mit optisch aktiven Protonenkatalysatoren

Es ist bekannt, daß Diazoalkane der säurekatalysierten Zersetzung unterliegen.⁶²⁻⁶⁵⁾ Die Cyclopropanbildung bei solchen Reaktionen verläuft wahrscheinlich über protonierte Cyclopropanzwischenstufen.⁶⁵⁾

Aus Arbeiten von W.Kirmse und K.Horn³⁰⁾ geht hervor, daß die Thermolyse von Diazoalkanen in stärker sauren Alkoholen reinen Protonen-Katalysen ähnlich ist und beim 1-Diazo-2-äthylbutan wahrscheinlich nach folgendem Schema abläuft:



Der Einfluß des optisch aktiven Protonenkatalysators auf die Stabilisierungsreaktion der Zwischenverbindung wird durch Zersetzung von 1-Diazo-2-äthylbutan in

- (+) Amylalkohol
- (-) α -Phenyl-äthylamin
- (-) D-Milchsäure-äthylester
- (+) D-Weinsäure-dibutylester

untersucht. In Tabelle 2 wird das optische Drehvermögen von polarisiertem Licht der Wellenlänge $365m\mu$, die spezifische Drehung und die Ausbeute der Antipoden der gaschromatographisch abgetrennten Cyclopropane wiedergegeben.

Tabelle 2

Katalysator	Drehung bei 20°C α_{365}	spez. Drehung $[\alpha]_{365}$	optische Ausbeute ⁺)	Konfi- guration
(-)Amylalkohol	-	-	-	-
(-)D- α -Phenyl- äthylamin	-	-	-	-
(-)D-Milchsäure- äthylester(R)	-0,040°	-0,057°	0,05%	1R, 2R
(+)D-Weinsäure- dibutylester(2R, 3R)	+0,082°	+0,118°	0,1%	1S, 2S

⁺) Siehe Kapitel IV.B.1

Bei der Zersetzung in (-)Amylalkohol und (-)D- α -Phenyl-äthylamin dürfte wohl ausschließlich eine Thermolyse der Diazoverbindung stattgefunden haben. Die Acidität dieser Verbindungen scheint für eine Protonenkatalyse unter den gewählten Bedingungen nicht ausreichend zu sein.

Die etwa doppelt so große asymmetrische Induktion bei der Cyclopropanbildung in D-Weinsäure-dibutylester gegenüber der in D-Milchsäure-diäthylester kann man einerseits auf die größere Acidität und damit auf eine stärkere katalytische Beteiligung des Weinsäureesters, andererseits auf die größere räumliche Ausdehnung der Substituenten an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen und dadurch stärkere Beeinflussung des Carbenoids zurückführen.

Die verschiedene Konfiguration der sich bildenden optisch aktiven Cyclopropane steht im Einklang mit der verschiedenen konfigurativen Anordnung bezüglich der Größenfolge der Substituenten an den jeweiligen asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Katalysatoren.

Die geringen Ausbeuten an optisch aktiven Cyclopropanen lassen sich auf die gleiche Weise erklären wie bei der Metallsalz-Katalyse, hinzu kommt noch, daß neben

einer Protonenkatalyse bei Temperaturen zwischen 140°C und 170°C wohl immer eine Thermolyse abläuft.

Durch einen Lösungsmittelleffekt bei der Thermolyse entstehen keine optisch aktiven Cyclopropane wie die Versuche in (-)Amylalkohol und (-)D- α -Phenyl-äthylamin zeigen.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß genügend acidifizierte Alkohole Diazoalkane katalytisch zersetzen in der Weise, daß wahrscheinlich das Proton die Stelle des Metallatoms bei Metall-katalysierten Reaktionen einnimmt. Ein "freies" Carbonium-Ion kann nicht auftreten, da es symmetrisch wäre. Mindestens ist eine definierte räumliche Beziehung zum asymmetrischen Alkoholat-Ion zu fordern.

D. Katalytische und photolytische Zersetzungen des 1-Diazo-2-methylpropans und des 1-Diazo-2D-2-methylpropans
Bestimmung von Isotopeneffekten

Ein zweiter mit der Cyclopropanbildung gleichzeitig beschrittener Weg bei der intramolekularen Stabilisierung von Alkylcarbenoiden ist die β -C-H Einschlebung (Hydridverschiebung) zum 1-Olefin.

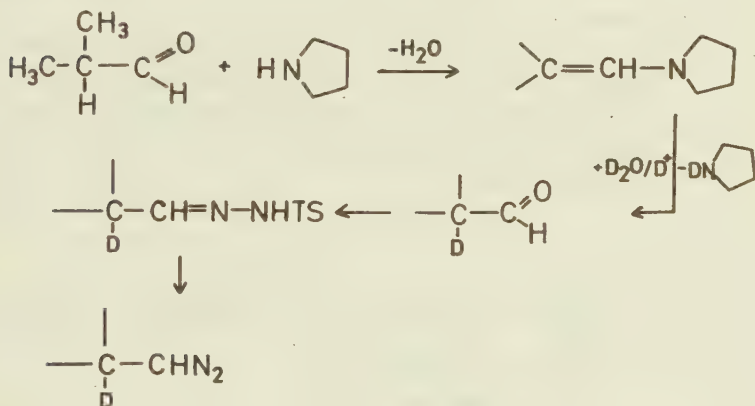
Ersetzt man in geeigneten Carbenoiden den tertiären β -Wasserstoff durch Deuterium, so verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der β -C-H Einschlebung auf Grund der festeren Bindung und der größeren Masse des Deuteriums. Die konkurrierende γ -C-H Einschlebung zum Cyclopropan, deren Reaktionsgeschwindigkeit nahezu gleich bleibt, findet häufiger statt. Die relativen Ausbeuten der Reaktionsprodukte verschieben sich zugunsten der Cyclopropane.

Dieser Isotopeneffekt, der als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des betreffenden Isotopenpaares definiert ist, wird unter anderem in Arbeiten von W.Kirmse und H.-D.v.Scholz⁶⁶⁾ bei photolytisch und thermisch erzeugten Isopropylcarbenen gemessen.

Die Ergebnisse werden hier durch Messung des Isotopeneffekts katalytisch erzeugter Isopropylcarbenoide vervollständigt.

Der Isotopeneffekt der photolytisch erzeugten Isopropylcarbene wird durch Belichten des 1-Diazo-2-methylpropan und der entsprechenden β -deutierten Verbindung ermittelt. Die Diazoalkane werden durch Pyrolyse der Lithiumsalze der p-Toluolsulfonsäure-hydrazone hergestellt.

Das Deuterium am tertiären Kohlenstoff wird durch Hydrolyse des Enamins aus Isobutyraldehyd und Pyrrolidin mit deuterierter Essigsäure nach folgendem Schema eingeführt: ⁶⁶⁾⁶⁷⁾



Der NMR-spektroskopisch ermittelte Deuteriumgehalt des Essigsäure-isobutylesters aus 1-Diazo-2D-2methylpropan und Essigsäure betrug $80 \pm 5\%$.

Bisher war das 1-Diazo-2D-2methylpropan nur durch alkalische Zersetzung des entsprechenden Nitrosoharnstoffes zugänglich. ⁶⁶⁾ Die alkalisch thermische Zersetzung des Tosylhydrazons mit Natriummethylat in Diäthylenglykol-dimethyläther führte zu einem D-H Austausch am tertiären Kohlenstoff des 2-Methyl-butylsystems. ⁶⁶⁾

Die katalytischen Zersetzungen wurden wie folgt ausgeführt:

Eine Dekalin-Lösung von Diazoisobutan oder der entsprechenden deuterierten Verbindung wird in eine auf 50°C thermostatisierte Aufschlammung von Silbercyanid in Dekalin getropft. Die bei Raumtemperatur gasförmigen Reaktionsprodukte werden durch Erhitzen aus dem Dekalin ausgetrieben und quantitativ gaschromatographisch bestimmt. Photolytische Zersetzungen werden ebenfalls in Dekalin-Lösung in einem auf 20°C thermostatisierten Quarzgefäß mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe durchgeführt. Die Analyse geschieht wie bei den katalytischen Zersetzungen.

In Tabelle 3 werden die Ausbeuten der Stabilisierungsprodukte der katalytisch erzeugten deuterierten und nicht deuterierten Carbenoide angegeben. Tabelle 4 gibt die Stabilisierungsprodukte der photolytisch erzeugten Carbene wieder.

Tabelle 3

Katalyse mit AgCN bei 50°C in Dekalin

a) 1-Diazo-2-methylpropan

relat. Ausbeuten an

Versuch		
1	78,9%	21,1%
2	78,9	21,1
3	77,6	22,4
4	78,5	21,5
5	77,2	22,8
6	77,0	22,0
7	77,1	22,9
Mittelwert	<u>77,9</u>	<u>22,1</u>

b) 1-Diazo-2D-2methylpropan

relat.Ausbeuten an

Versuch		
1	71,3%	28,7%
2	71,8	28,2
3	71,8	28,2
4	72,5	27,5
5	73,5	26,5
6	71,3	28,7
7	71,2	28,8
Mittelwert	<u>71,9</u>	<u>28,1</u>

Tabelle 4

Photolyse bei 20°C in Dekalin

a) 1-Diazo-2-methylpropan

rel.Ausbeuten an

Versuch				
1	54,3%	36,1%	4,3%	5,3%
2	54	36,2	4,3	5,5
3	56	34	4,5	5,5
4	52,6	38,7	3,6	5,2
5	55	36	3,5	5,5
Mittelwert	<u>54,4</u>	<u>36,2</u>	<u>4,0</u>	<u>5,4</u>

b) 1-Diazo-2D-2-methylpropan

rel.Ausbeuten an

Versuch				
1	52,1	38,5	3,7	5,7
2	49,4	40,6	3,6	6,4
3	51,2	40,2	3,4	5,2
Mittelwert	<u>50,9</u>	<u>39,8</u>	<u>3,6</u>	<u>5,8</u>

Bei der Photolyse entsteht durch Einschlebung in eine C-C Bindung (Alkylwanderung) in größerem Maße cis- und trans-Buten. Bei katalytischen Zersetzungen entstehen diese Produkte in weniger als 1% Ausbeute.

Der Isotopeneffekt (i) ist das Verhältnis der Quotienten aus Bildungsgeschwindigkeit des Olefins und Bildungsgeschwindigkeit des Cyclopropanes der deuterierten und nicht deuterierten Verbindung.

$$i = \frac{(k_{\text{Olefin}}/k_{\text{Cyclopr.}})_H}{(k_{\text{Olefin}}/k_{\text{Cyclopr.}})_D}$$

Der Mittelwert aus den katalytischen Zersetzungen beträgt:

$$i = \frac{3,525}{2,555} = 1,39$$

Der Mittelwert aus den photolytischen Zersetzungen beträgt:

$$i = \frac{1,50}{1,279} = 1,17$$

Der Deuterierungsgrad α des 1-Diazo-2,2-Dimethylpropanes beträgt 0,80. Der Isotopeneffekt i bei vollständig deuterierter Verbindung läßt sich nach folgendem Ansatz berechnen:

$$i = \frac{k_H}{k_D} = \frac{\alpha + (1-\alpha) \cdot i}{1 + \alpha \cdot i - 1}$$

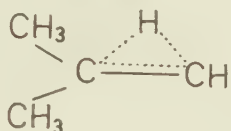
$$i_{\text{Katal.}} = \frac{0,8}{1 + 0,8 \cdot 1,39 - 1,39}$$

$$i_{\text{Katal.}} = 1,54$$

$$i_{\text{Photol.}} = \frac{0,8}{1 + 0,8 \cdot 1,17 - 1,17}$$

$$i_{\text{Photol.}} = 1,17$$

Die zu erwartenden⁶⁶⁾ relativ kleinen Isotopeneffekte lassen darauf schließen, daß das tertiäre Wasserstoffatom (bzw. Deuterium) in keiner Phase des Übergangs vollständig gelöst wird. Es liegt nahe, daß ein verbrückter Zustand (ähnlich wie bei nicht klassischen Umlagerungen von Carboniumionen) folgender Art durchlaufen wird:



Der Unterschied des katalytischen gegenüber dem photolytischen Isotopeneffekt zeigt deutlich das differenziertere Reaktionsverhalten eines Carbenoids gegenüber dem eines Carbens. Die größere Energie, die nötig ist, um eine C-D Bindung zu lösen, veranlaßt das Carbenoid, die Reaktion mit der C-D Bindung in stärkerem Maße zu umgehen, als das energiereichere photolytisch erzeugte Carben.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Triäthylamin reagiert mit photolytisch zersetztem Diazomethan neben der C-H Einschiebung in geringem Maße durch elektrophile Reaktion des Methylens mit dem Stickstoffatom zu Diäthyl-methylamin. Katalytisch zersetztes Diazomethan reagiert nicht.
2. Dimethyl-allylamin und NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin liefern mit katalytisch zersetztem Diazomethan nur Cyclopropanderivate. Eine bei Allylsulfiden, Allyl-äthern und Allylhalogenverbindungen beobachtete Kettenverlängerung findet nicht statt.
3. Allylazid reagiert mit katalytisch zersetztem Diazomethan unter Methylenaddition und Stickstoffabspaltung zu Allylaldimin, das durch Trimerisation in 1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin übergeht. Daneben findet Addition an die Doppelbindung statt.
4. Mit einem optisch aktiven Kupfer-chelatkomplex katalytisch zersetztes Diazomethan reagiert mit olefinischen Doppelbindungen des cis/trans-Pentens(2) und des trans-Butens(2) unter Bildung optisch aktiver Cyclopropane mit 0,4% optischer Ausbeute.
5. Mit optisch aktiven Silbersalzen katalytisch zersetzte Diazoalkane geben bis 0,2% optisch aktive Cyclopropanverbindungen. Daraus ergibt sich eine Beteiligung des Katalysators bei der Stabilisierung des Carbenoids.

6. Mit optisch aktiven acidifizierten Alkoholen bei höherer Temperatur katalytisch zersetzte Diazoalkane ergeben bis 0,1% optisch aktive Cyclopropane. Eine dem Metall bei der Metallkatalyse ähnliche Rolle des Protons bei der Protonenkatalyse liegt nahe.

7. Der Isotopeneffekt der Stabilisierungsreaktionen von katalytisch zersetztem 1-Diazo-2-methylpropan und 1-Diazo-2D-2-methylpropan beträgt: $I = 1,54$.

Der Isotopeneffekt bei der photolytischen Zersetzung beträgt: $I = 1,21$.

Aus den Unterschieden der Isotopeneffekte ergibt sich eine höhere Selektivität der carbenoiden Zwischenstufen.

VI. Experimenteller Teil

A. Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden an folgenden Geräten ausgeführt:

1. Perkin Elmer Fraktometer F 6 und
Fraktometer F 7

Säulen: TGL (22% Tetraäthylenglykol-dimethyläther auf Chromosorb P)

O (20% Silikonöl 550 auf Celite bei 2m, auf Chromosorb P bei 6m)

TKP (20% Trikresylphosphat auf Chromosorb P)

HMPTA (20% Hexamethyl-phosphorsäuretriamid auf Chromosorb P)

K (15% Polyglykol₂₀₀₀₀ auf Kieselgur)

2. Beckmann GC-2

Säulen: O (20% Silikonfett auf Sterchamol)

K (17% Polyglykol₂₀₀₀₀ auf Kieselgur)

3. Wilkens Aerograph

Säule: O (20% Silikonöl 550 auf Chromosorb P)

Als Trägergas diente in allen Fällen Wasserstoff.

Die Registrierung erfolgte durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit angeschlossenem Schreiber.

Zu präparativen gaschromatographischen Trennungen wurde ein in unserem Institut gebauter Gaschromatograph benutzt mit geschlossenem Heliumgasumlauf, Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle und angeschlossenem Schreiber.

Säulen: O (200x3cm Silikonfett auf Sterchamol)

TKP (200x3cm Trikresylphosphat auf Kieselgur)

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme geschah durch Vergleich der einzelnen Peakflächen (Höhe x Halbwertsbreite). Unterschiede in den Leitfähigkeiten einer homologen Reihe wurden nicht berücksichtigt.

B. Spektren, Messungen

Alle IR-Spektren wurden auf NaCl-Platten an einem Infracord Spektrometer der Fa. Perkin Elmer aufgenommen.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A 60 Gerät. Alle Proben wurden ca. 30 vol.%ig in Tetrachlorkohlenstoff vermessen. Als innerer Standart diente Tetramethylsilan.

Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztisch (Fa. Reichert Wien), im Schmelzpunktsröhrchen im Silikonölbad gemessen.

Siedepunkte wurden in einem mit Paraffinöl umspülten Mikroreagenzglas mit einem mit der Öffnung nach unten eingetauchten Schmelzpunktsröhrchen ermittelt.

Dichtebestimmungen wurden in einem 1 ml Pyknometer bei Raumtemperatur auf einer Analysenwaage ausgeführt.

Belichtungen geschahen in einem Ringmantelgefäß aus Quarz mit einer gekühlten Quecksilberdampf-Hochdrucktauchlampe (Q 81 Quarzlampengesellschaft Hanau) von ca. 70 W in einem Thermostaten bei $+20^{\circ}\text{C} - 0,1^{\circ}$. Entstehende gasförmige Reaktionsprodukte wurden in einem Azotometer aufgefangen.

Optische Messungen

Zur Messung der optischen Drehung von Lösungen und flüssigen Substanzen wurde ein Polarimeter der Firma Perkin Elmer Typ 141 mit Natrium- und Quecksilberdampf-Lampe benützt. Es wurde in thermostatisierbaren 1ml Küvetten aus Quarzglas von 1cm und 1dm Länge gemessen. Die Reproduzierbarkeit gemessener Drehwerte liegt bei $\pm 0,002^{\circ}$.

C. Katalysatoren

Kupfer(I)chlorid

hergestellt durch Reinigung des käuflichen CuCl ³⁶⁾

Kupfer(II)chlorid

hergestellt durch Entwässern von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit
Thionylchlorid ³⁷⁾

Kupfer(I)iodid

hergestellt durch Reduktion von CuSO_4 mit schwefeliger
Säure in Gegenwart von Kaliumiodid.

π -Allyl-paladium Komplex

hergestellt durch Einwirkung von Allylchlorid auf
 PdCl_2 in 50%iger Essigsäure. ⁴⁰⁾

Bis(N-(S)- α -Phenyl-äthyl-salicylaldehyd-aminat)Kupfer(II) ⁶⁸⁾

Eine kalte konzentrierte Lösung von 1,8g (0,01 Mol) Kupfer(II)-acetat in Wasser wird mit 2,44g (0,02 Mol) Salicylaldehyd in 10 ml Athanol behandelt. Die Suspension wird eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das feste braune Bis-Salicylaldehyd-Kupfer(II) wird in 10 ml Athanol mit einem Überschuss (3g) (-)- α -Phenyl-äthylamin am Rückfluß erhitzt, bis sich alles gelöst hat.

Die beim Abkühlen sich ausscheidenden schwarz-braunen Kristalle wurden aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb.: 3,5g Fp: 144°C Lit:Fp: 143°C

Silbernitrat (käufliches Produkt)

Silbersulfat (käufliches Produkt)

Silberiodid hergestellt aus AgNO_3 und KI

Silbercyanid hergestellt aus AgNO_3 und NaCN

Silber- α -aminopropionat:

Zu 5g Alanin in 50 ml Wasser gibt man 9,5 g Silbernitrat in 50 ml Wasser und läßt unter starkem magnetischem Rühren langsam 2,25 g Natriumhydroxyd in 50 ml Wasser bis zur leichten Braunfärbung zutropfen. Die trübe Lösung wird

filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei ca. 40°C Badtemperatur zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit ca. 30 ml Wasser digeriert, wobei das Silbersalz nicht wieder in Lösung geht. Es wird abfiltriert, zweimal mit Wasser, einmal mit Methanol und zum Schluß mit Äther gewaschen. Ausb.: 7,2 g

Das leicht gelbbraun gefärbte Silbersalz zersetzt sich ab 155°C. Eine Verfärbung tritt schon bei 125°C ein. Das IR-Spektrum zeigt im Gegensatz zum Alanin, wo infolge der Betainstruktur eine breite Bande zwischen 2500 und 3200 cm^{-1} auftritt, zwei scharfe N-H Absorptionen bei 3100 und 3200 cm^{-1} .

Da das ausgefallene Silber- α -aminopropionat in keinem benützten Lösungsmittel genügend löslich ist, konnte nur das Alanin optisch vermessen werden.

c = 4 in 6n HCl

L-Alanin $[\alpha]_D^{20} = +14,6^\circ$

D-Alanin $[\alpha]_D^{20} = -14,8^\circ$

Silber-campher-10-sulfonat

6,8 g Campher-10-sulfonsäure in 50 ml Wasser wird mit 6,1g Bariumhydroxyd $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ neutralisiert.

Zu dieser auf ca. 90°C erhitzten Lösung gibt man langsam unter Rühren eine heiß gesättigte Lösung von 4,8 g Silber-sulfat in Wasser. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wird eingedampft und der Rückstand im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Ausb.: 10,4 g Fp.: 244°C

Messung der optischen Aktivität:

c = 5 in Wasser

$[\alpha]_D^{21} = +14,2^\circ$

Lit.⁷⁹⁾: $[\alpha]_D^{16} = +14,6^\circ$

$[\alpha]_{365}^{21} = +153^\circ$

Silberketopinat wurde analog dem Silber-campher-10-sulfonat hergestellt: Ansatz: 1,1 g Ketopinsäure

1,9 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

1,1 g Ag_2SO_4

Ausbeute: 1,9 g Fp: 225°C (Zersetzung)

Messung der optischen Aktivität

$c = 1$ in Wasser

$$[\alpha]_D^{20} = + 19^\circ$$

$$[\alpha]_{365}^{20} = + 97^\circ$$

Silbersalz der (+) oo'-Dinitro-oo'-diphensäure

a) Racemattrennung⁶⁹⁾

Aus (+) oo'-Dinitro-oo'-diphensäure wird durch Behandlung mit (+) α -Phenyl-äthylamin in Aceton in ein schwerlösliches Diastereomeres der Form (+)A(+)B hergestellt. Daraus wird durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure die reine (+) oo'-Dinitro-oo'-diphensäure erhalten.

Fp: $228-231^\circ\text{C}$ Lit.Fp: $230-231^\circ\text{C}$

Messung der optischen Aktivität: $c = 0,1$ in Methanol

$$[\alpha]_D^{22} = +132^\circ$$

$$\text{Lit: } [\alpha]_D = +127^\circ$$

b) Silbersalz

Aus 0,5 g Silbernitrat in 10 ml Wasser wird mit einem Überschuß an 10%iger Natronlauge Silberoxid gefällt. Es wird abfiltriert und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen.

Das noch feuchte Silberoxid wird mit 1 g (+)oo'-Dinitro-oo'-diphensäure in 80 ml Methanol unter starkem magnetischem Rühren bei ca. 50°C umgesetzt. Nach etwa drei Stunden ist die braune Farbe des Silberoxids verschwunden. Es hat sich ein schwach gelb gefärbtes Silbersalz der (+)oo'-Dinitro-oo'-diphensäure abgeschieden.

Ausbeute: 1,2 g Fp: $240-260^\circ\text{C}$ (Braunfärbung ab 180°C)

Eine quantitative Silberbestimmung ergab pro Mol Diphensäure 0,88 Mol Silber. Dazu wurde das Silbersalz mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, mit etwas Wasser verdünnt, vom Unlöslichen abfiltriert, gründlich nachgewaschen und im Filtrat das Silber gravimetrisch als AgCl bestimmt⁷⁰⁾.

Silberkomplex mit α -Phenyl-äthylamin

In 10 g α -Phenyl-äthylamin werden unter leichter Erwärmung ($\text{ca. } 50^\circ\text{C}$) und starkem magnetischem Rühren 0,6 g Silbernitrat gelöst.

(+)Amylalkohol ca.90%ig $[\alpha]_D^{20} = -5,67^\circ$

der Firma Schuchard München

(-)D- α -Phenyl-äthylamin $[\alpha]_D^{20} = -40^\circ$

der Firma Fluka A.G. Buchs Schweiz

(-)D-Milchsäureäthylester $[\alpha]_D^{20} = -9,89^\circ$

der Firma Fluka A.G. Buchs Schweiz

(+)D-Weinsäuredibutylester $[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$

der Firma Fluka A.G. Buchs Schweiz

D. Diazoverbindungen

1. Diazomethan

Der zur Darstellung von Diazomethan verwendete Nitrosomethylharnstoff wurde durch Umsetzung vom Methylaminhydrochlorid mit Harnstoff und anschließender Nitrosierung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure hergestellt.⁴¹⁾

Das Diazomethan wurde meistens in Diäthyläther- und Methylenchlorid-Lösung zur Reaktion eingesetzt. Gasförmig wurde Diazomethan durch Übertreiben mit Stickstoff aus Dekalin-Lösung verwendet. In allen Fällen wurde es nach der Methode von F. Arndt⁴²⁾ durch Zersetzung von Nitrosomethylharnstoff mit 40 proz., mit Lösungsmittel überschichteter Kalilauge entwickelt und anschließend über festem Kaliumhydroxyd mehrere Stunden getrocknet.

2. Diazoalkane

a) p-Toluolsulfonsäurehydrazid wurde nach der Methode von K. Freudenberg und F. Blüml⁷¹⁾ durch Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit 92%igem Hydrazinhydrat in Benzol erhalten.

b) p-Toluolsulfonsäurehydrazon (Tosylhydrazon)⁷²⁾⁷³⁾

In einem 2 l Becherglas löst man 0,3 Mol p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 1,5 l 2n Schwefelsäure (evtl. trübe Lösung wird filtriert.) Unter starkem Rühren gibt man tropfenweise 0,3 Mol Aldehyd zu. Das Tosylhydrazon fällt sofort aus (beim 2-Methylbutanal nach 5-10 Minuten).

Man läßt noch 2 Stunden stehen, filtriert ab und wäscht dreimal gründlich mit Wasser. Das scharf abgesaugte Material wird mindestens 48 Stunden im Vakuum-Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

c) n-Butyllithium⁷⁴⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer Tropftrichter und Rückflußkühler legt man 21 g (3 Mol) Lithium in 500 ml trockenem n-Hexan vor. Unter Rühren und schwacher Stickstoffspülung der Apparatur läßt man langsam eine Lösung von 92,5 g (1 Mol) n-Butylchlorid in 100 ml n-Hexan zutropfen, gerade so schnell, daß leichtes Sieden am Rückfluß aufrechterhalten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 3 Stunden am Rückfluß kochen.

Über Nacht setzt sich der violette, unlösliche Teil des Reaktionsgemischs ab; das klare, farblose n-Butyllithium in n-Hexan wird abdekantiert.

Eine Gehaltsbestimmung wird mit ausreichender Genauigkeit erhalten, wenn man 4 ml der Lösung in 80 ml Wasser hydrolysiert und die "Gesamtbase" mit n/10 Schwefelsäure gegen Methylorange titriert.

d) Lithiumsalz des Tosylhydrazons⁷⁵⁾

In einem 1 l Kolben werden 0,15 Mol Tosylhydrazon in 500 ml über LiAlH_4 destilliertem Tetrahydrofuran gelöst. In Stickstoffatmosphäre unter Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung gibt man 0,165 Mol n-Butyllithium in n-Hexan langsam bei 0° bis 5°C zu. Gegen Ende der Zugabe fällt das weiße Lithiumsalz aus.

Die Lösungsmittel werden ca. 1 Stunde lang an einem feuchtigkeitsgeschützten Rotationsverdampfer (Trockenturm zwischen Wasserstrahlpumpe und Apparatur) bei einer Badtemperatur von 45° bis 50°C abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste werden durch 1 bis 2-stündiges Abziehen an der Ölpumpe bei ca. 0,5 Torr und 50°C Badtemperatur beseitigt.

e) Diazoalkane

Der 1 l Kolben mit 0,15 Mol trockenem Lithiumsalz des Tosylhydrazons wird über zwei auf -70°C gekühlte Fallen mit einer Ölpumpe verbunden. Die erste Kühlfalle dient zur Aufnahme der "rohen" Diazoverbindung, die zweite Kühlfalle enthält 10 bis 15 ml trockenes Lösungsmittel

(n-Pentan, n-Hexan oder Dekalin) auf das die Diazoverbindung später aufkondensiert wird.

Nach Anlegen des Ölpumpenvakuums (< 1 Torr) wird der Kolben mit dem Lithiumsalz langsam erwärmt. Bei 60° bis 70°C beginnt sich die orangefarbene Diazoverbindung in der ersten Kühlfalle abzuscheiden. Innerhalb einer dreiviertel Stunde wird die Temperatur auf 120°C erhöht und nach beendeter Abscheidung das Wärmebad vom Kolben und die Kühlung von der ersten Falle entfernt. Die Temperatur in der Kühlfalle steigt langsam bis etwa 20°C an, während die Diazoverbindung in die zweite Falle mit vorgelegtem Lösungsmittel überdestilliert. Ein kleiner Rückstand (ca. 1 ml) höher siedender Substanz bleibt in der ersten Kühlfalle zurück. Die etwa 30 ml Lösung in der zweiten Falle wird auf Raumtemperatur erwärmt und zur Reaktion eingesetzt.

E. Katalytische Zersetzungen

1. a) von Diazomethan in Lösung

In einem 100 ml Dreihalskolben werden 0,1-0,2 Mol Allylstickstoffverbindung und 0,2 bis 0,3 g Kupfersalz vorgelegt. Unter gutem, magnetischem Rühren läßt man langsam die Diazomethanlösung aus einem mit Eiswasser gekühlten Tropftrichter eintropfen.

Der Tropftrichter bestand aus einem Glasrohr (3x 15cm) mit Kühlmantel, dessen oberes Ende mit einem Silicageltrockenrohr verschlossen und über dessen unteres schmal zulaufendes Ende ein PVC-Schlauch mit Quetschhahn gezogen wird. Durch ein schmales Glasrohr, mit einer "Quickfit"-hülse abgedichtet, läuft die gekühlte Diazomethanlösung in den Reaktionskolben. Der Weg zwischen dem unteren Ende des Tropftrichterkühlmantels und dem Kolbenhals soll möglichst kurz sein.

Während der Reaktion sorgt ein Temperaturbad dafür, daß $+12^{\circ}\text{C}$ nicht überschritten werden. Zur Kontrolle der Reaktion ist ein Azotometer angeschlossen, mit dem die bei der Diazomethanzerersetzung entstehende Menge Stickstoff gemessen wird. Nachdem die 50-80 ml Diazomethanlösung, entstanden aus 5-10 g Nitrosomethylharnstoff und 15-25 ml 40 proz. wässriger Kalilauge, zugetropft sind, wird noch ca. 15 Min gerührt. Die meist während der Reaktion aufgetretene, vom Wassergehalt der Reaktionslösung abhängige, braune Färbung wird wieder schwächer. Nachdem vom Kupferkatalysator abfiltriert ist, wird das Lösungsmittel vom Ausgangsprodukt und den in geringen Mengen entstandenen Reaktionsprodukten über eine 40 cm Vigreux-Kolonne mit Vakuummantel vorsichtig abdestilliert. Wenn der Rückstand noch 10-15 ml ausmacht, wird abgebrochen. Um von ausgefallenem Kupferkatalysator (besonders bei Aminen) und einer kleinen Menge schmieriger Produkte zu trennen, destilliert man im Ölpumpenvakuum in eine auf -70°C gekühlte Falle.

Das so erhaltene Gemisch von Ausgangsprodukt, Reaktionsprodukt und noch etwas Lösungsmittel wird gaschromatographisch untersucht.

Bei quantitativen, gaschromatographischen Trennungen wird das in der Kühlfalle gesammelte Gemisch erneut mit Diazomethan in der oben angegebenen Weise umgesetzt, um Reaktionsprodukte anzureichern, die, bezogen auf Diazomethan, etwa zu 3-8% entstehen.

Bei der Berechnung der Ausbeuten der Reaktionsprodukte wurde eine 75 proz. Ausbeute an Diazomethan, bezogen auf Nitrosomethylharnstoff, zugrunde gelegt.

b) Katalytische Zersetzung unter Einleiten von Diazomethan

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Gaseinlaß und Rückflußkühler werden 0,1 bis 0,3 Mol Olefin und 0,5 g Kupferkomplex-Katalysator vorgelegt. Ein Kältebad hält den Reaktionskolben auf -10° bis -5°C . Der Rückflußkühler, dessen oberes Ende mit einer auf -70°C gekühlten Falle verbunden ist, wird mit Methanol auf -45°C gekühlt. In die magnetisch gerührte Aufschlammung des Kupferkatalysators im Olefin wird durch ein Glasrohr von 5 mm Durchmesser, dessen Enden gut verschmolzen sind und das mit einer "Quickfit"-Hülse abgedichtet ist, Diazomethan mit Stickstoff eingeleitet.

Das Diazomethan wird aus einem 250 ml Enghals-erlenmeyerkolben mit 200 ml Diazomethanolösung in Dekalin mit vorgetrocknetem Stickstoff langsam durch einen PVC-Schlauch in den Reaktionskolben getrieben. Die Reaktion dauert ca. 8 Stunden. Während dieser Zeit scheidet sich langsam elementares Kupfer an der Kolbenwand ab.

Das Ausgangsprodukt und Reaktionsprodukt wird durch Destillation vom Kupferkatalysator getrennt und zur analytischen und präparativen Gaschromatographie eingesetzt.

2. Katalytische Zersetzung von Diazoalkanen

In einen 50 ml Zweihalskolben mit Temperaturbad läßt man zu einer Aufschlammung von 0,3 bis 0,5 g Silberkatalysator in 2 ml n-Pentan oder Dekalin unter starkem magnetischem Rühren aus einem 30 ml Tropftrichter die Diazoalkanlösung in n-Pentan oder Dekalin langsam eintropfen.

Sind die Reaktionsprodukte leichtflüchtig, so werden sie mit n-Pentan über eine 20 cm Vigreux-Kolonne vom Katalysator abdestilliert. Gasförmige Reaktionsprodukte werden mit dem entstehenden Stickstoff in einem Azotometer aufgefangen, das so eingestellt ist, daß immer leichter Unterdruck in der Apparatur herrscht. Nach beendeter Gasentwicklung wird das restliche Reaktionsprodukt durch langsames Erhitzen bis 170°C aus dem Dekalin ausgetrieben.

Bei protonenkatalysierten Diazoalkanzersetzungen wird die Diazoverbindung in n-Pentan zu dem auf etwa 10°C unter seinen Siedepunkt erhitzten Alkohol langsam zuge-
tropft. Das Reaktionsprodukt wird unmittelbar nach seinem Entstehen mit n-Pentan über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Falls das Destillat von mitgerissener Diazoverbindung noch orange gefärbt ist, wird es nochmals zur Reaktion eingesetzt.

Alle Reaktionsgemische werden nach dem Destillieren zur Gaschromatographie eingesetzt.

Gasförmige Reaktionsgemische werden in evakuierte "Gasmäuse" gefüllt. Die Proben für die Gaschromatographie werden durch ein über die Einlaßöffnung gezogenes Pipettenhütchen entnommen.

F. Photolytische Zersetzungen von Diazoalkanen

12 ml einer Lösung von Diazoalkan in Dekalin bringt man in ein Ringmantelgefäß aus Quarzglas und belichtet mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucktauchlampe im Thermostaten bei $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$ ca. 5 Stunden. Gasförmige Reaktionsprodukte werden im Azotometer bei leichtem Unterdruck aufgefangen.

Nachdem die Reaktionslösung vollständig entfärbt ist, taucht man das Ringmantelgefäß in ein Wärmebad und treibt durch langsames Erhitzen bis 170°C alle Reaktionsprodukte in das Gas auffanggerät.

VI. Ausgangsverbindungen, Reaktionsprodukte,
Vergleichsubstanzen

A. Reaktionen mit Diazomethan

1. a) Triäthylamin mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid
in Äther

Ansatz: 15 g Triäthylamin

0,2 g Kupfer(I)chlorid

5,5 g Nitrosomethylharnstoff

65 ml Äther

20 ml 40 proz. Kalilauge

1,1 l Gas aufgefangen

Gaschromatographie: 4m TGL-Säule, 50°C, H₂, 1,3 atm. Ein-
gangsdruck

Retentionszeiten: Äther 3,9 min

Triäthylamin 12,0 min

kein Reaktionsprodukt

Darstellung von Diäthyl-methylamin⁴³⁾⁴⁴⁾

14,2 g (0,1 Mol) Methyljodid werden langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zu 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin getropft. Es entsteht ein festes, weißes, quartäres Produkt, das mit 20 g 50proz. Kalilauge zersetzt und gleichzeitig destilliert wird. Das wässrige Destillat wird unter Kühlung mit festem Kaliumhydroxyd geschüttelt. Es scheiden sich zwei Phasen ab, wovon die obere organische mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert wird. Kp. 64-66°C

Ausbeute: 2,4 g

Retentionszeit im Vergleichsgaschromatogramm 6,7 min.

b) Triäthylamin mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid

Ansatz: 26 g Triäthylamin
4 g Nitrosomethylharnstoff
0,3 g Kupfer(I)chlorid
15 ml 40 proz. Kalilauge

In die mit Triäthylamin überschichtete Kalilauge wird unter Rühren und Eiskühlung langsam Nitrosomethylharnstoff eingebracht. Die über Kaliumhydroxyd getrocknete gelbe Lösung von Diazomethan in Triäthylamin läßt man langsam zu einer Aufschlammung von 0,3 g CuCl in 1 ml Triäthylamin unter Rühren eintropfen. 650 ml Gas aufgefangen.

Gaschromatographie: 4 m TGL-Säule, 50°C, H₂, 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeit: Triäthylamin 11,9 min
kein Reaktionsprodukt

c) Triäthylamin mit Diazomethan und π -Allyl-palladiumchlorid in Äther

Ansatz: 15 g Triäthylamin
0,15 g π -Allyl-palladiumchlorid
5,5 g Nitrosomethylharnstoff
65 ml Äther
20 ml 40 proz. Kalilauge

Während der Reaktion färbt sich der Katalysator dunkel, Palladium fällt aus. 1,01 Gas aufgefangen.

Gaschromatographie: 4m TGL-Säule, 50°C, H₂, 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: Äther 3,9 min
Triäthylamin 11,9 min
kein Reaktionsprodukt

d) Triäthylamin mit Diazomethan belichtet

Ansatz: 17 ml Triäthylamin
 3 g Nitrosomethylharnstoff
 15 ml 40 proz. Kalilauge

Wie bei Umsetzung 2, wird eine Lösung von Diazomethan in Triäthylamin hergestellt. In einem Belichtungsgefäß aus Quarzglas werden 7,5 und 9,5 ml dieser Lösung ca. 5 Std. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bei 20°C belichtet. Nach dieser Zeit sind 170 ml (7,6 mmol) und 250 ml (11,1 mmol) Gas entstanden. Im Reaktionsgefäß bleiben geringe Mengen eines braunen, hochviskosen Produkts zurück.

Gaschromatographie: 4 m TGL-Säule, 50°C, H₂, 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: Triäthylamin	11,8 min
Diäthyl-methylamin	6,8 min
Diäthyl-iso-propylamin	17,5 min
Diäthyl-n-propylamin	19,9 min

Darstellung von Diäthyl-n-propylamin⁴⁵⁾

35 g (0,25 Mol) n-Propylbromid, 16 g (0,26 mol) Äthylenglykol und 31 g (0,42 Mol) Diäthylamin werden 60 Std. am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird mit 20 prozentiger Kalilauge alkalisch gemacht und dreimal mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd zieht man den Äther ab und destilliert über eine 10 cm Vigreux-Kolonne. Die Fraktion von 111-113°C ergibt 10 g Diäthyl-n-propylamin. (29% Ausbeute)

Darstellung von Diäthyl-iso-propylamin⁴⁵⁾⁴⁶⁾

35 g (0,25 Mol) Isopropylbromid, 16 g (0,26 Mol) Äthylenglykol und 31 g (0,42 Mol) Diäthylamin werden wie bei der Darstellung von Diäthyl-n-propylamin umgesetzt. Die Fraktion von 107-109°C ergibt 9 g Diäthyl-iso-propylamin. (26% Ausbeute)

2. Dimethyl-allylamin mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid

Darstellung von Dimethyl-allylamin⁴⁷⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾

Man gibt 57 g (1 Mol) Allylamin unter Kühlung zu 256 g (5 Mol) 90 prozentiger Ameisensäure und fügt dann 190 ml (2,2 Mol) 35 prozentige Formaldehydlösung hinzu.

Das Gemisch wird in einem 1 l Kolben am Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit setzt eine kräftige CO_2 -Entwicklung ein, die Wärmezufuhr wird kurzzeitig unterbrochen, bis die Gasentwicklung nachläßt, dann erhitzt man noch ca. 10 Std. Nach der Zugabe von 150 g (1,1 Mol) konzentrierter Salzsäure werden Ameisensäure und überschüssiger Formaldehyd abgezogen und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Unter Kühlung macht man mit 25 proz. Natronlauge alkalisch und destilliert. Das Destillat wird über Kaliumhydroxyd getrocknet und erneut destilliert.

Der Vorlauf $60-62^\circ\text{C}$ ist verunreinigt mit einem tiefer siedenden Produkt. Die Hauptfraktion $62-63^\circ\text{C}$ ist, wie das Gaschromatogramm zeigt, reines Dimethyl-allylamin.

Ausbeute: 38 g (45%)

Gaschromatographie: 4 m TGL-Säule, 50°C , H_2 , 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeit: Dimethyl-allylamin 7,9 min

a) in Äther

Ansatz: 11 g Dimethyl-allylamin

6 g Nitrosomethylharnstoff

0,2 g Kupfer(I)chlorid

60 ml Äther

20 ml 40 proz. Kalilauge

1,5 l Gas aufgefangen

Gaschromatographie: 4 m TGL-Säule, 50°C , H_2 , 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: Äther 3,6 min

Dimethyl-allylamin 7,8 min

Dimethyl-cyclopropyl-methylamin 23,8 min

Präparative Gaschromatographie: 2000 x 30 mm O-Säule
60°C, Helium

Reaktionsprodukt: Dimethyl-cyclopropyl-methylamin⁵⁰⁾

Kp: 99-100°C

NMR-Spektrum: 0,71,5 ppm Multipllett (5 H)

2,0-2,15 ppm Dublett (2 H)

2,2 ppm Singulett (6 H)

Darstellung von Dimethyl-butenylamin⁵¹⁾

Zu 17 g (0,24 Mol) Pyrrolidin in 100 ml Methanol läßt man 100 g (0,7 Mol) Methyljodid langsam unter Rühren und Eiskühlung eintropfen. Nach einer Stunde wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der rotbraune Rückstand mit 50 proz. Kalilauge zersetzt und destilliert.

Das wässrige Destillat wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Kaliumhydroxyd wird über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp: 89-93°C, Ausbeute: 4 g (18%) Dimethyl-butenylamin.

Gaschromatographie: 4m TGL-Säule, 50°C, H₂, 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeit: Dimethyl-butenylamin 15,2 min

b) Dimethyl-allylamin mit Diazomethan und Kupfer(I)iodid in Äther

Ansatz: 7 g Dimethyl-allylamin
6 g Nitrosomethylharnstoff
0,35 g Kupfer(I)iodid
60 ml Äther
20 ml 40 proz. Kalilauge
1,3 l Gas aufgefangen

Kupfer(I)iodid löst sich vollständig im Amin.

Gaschromatogramm und Reaktionsprodukt wie bei Umsetzung 1

c) Dimethyl-allylamin mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid in Methylenchlorid

Ansatz: 7 g Dimethyl-allylamin
6 g Nitrosomethylharnstoff
0,25 g Kupfer(I)chlorid
60 ml Methylenchlorid
20 ml 40 proz. Kalilauge
850 ml Gas aufgefangen

Gaschromatographie: 4m TGL-Säule, 50°C, H₂, 1,3 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: Dimethyl-allylamin	7,2 min
Methylenchlorid	17,6 min
Dimethyl-cyclopropyl-methylamin	22,4 min
Chloroform	41,3 min

3. Dimethyl-allylaminoxid mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid aufgeschlämmt in Methylenchlorid

a) Darstellung von Dimethyl-allylaminoxid⁵²⁾⁵³⁾

20 g Dimethyl-allylamin werden zu 800 ml 10 proz. Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und vorsichtig geschüttelt. Unter leichter Erwärmung wird das Amin oxydiert und der Amingeruch verschwindet. Man läßt noch 12 Std. stehen und gibt dann etwas fein verteiltes Platin zu.

Während das Wasserstoffsuperoxid zerstört wird, zieht man das Wasser am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 50-55°C ab. Es bleiben 22 g sirupöses farbloses Dimethyl-allylaminoxid mit 1 Mol Wasser, das bei -8°C auszukristallisieren beginnt. Ausbeute: 75%

Pikrat: 3 g Dimethyl-allylaminoxid werden mit 100 ml siedender, wässriger Pikrinsäure-Lösung versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Dimethyl-allylaminoxid-pikrat aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol liegt der Schmelzpunkt bei 136-137°C.

Ansatz: 10 g Dimethyl-allylaminoxid
8 g Nitrosomethylharnstoff
0,2 g Kupfer(I)chlorid
70 ml Methylenchlorid
20 ml 40 proz. Kalilauge
1,4 l Gas aufgefangen

Nach Beendigung der Diazomethanzersetzung wird vor dem Abdestillieren 20 ml Dekalin zu der Aufschlammung von Dimethyl-allyloxid in Methylenchlorid gegeben und langsam bis 100°C destilliert. Das Aminoxid lagert sich während der Destillation in NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin um und geht als solches über.

Gaschromatographie: 2m O-Säule, 40°C, H₂O, 65 atm. Eingangsdruck.

Retentionszeiten: Methylenchlorid	1,3 min
Dimethyl-allylamin	2,4 min
NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin	3,5 min

weitere Reaktionsprodukte unter 1% nicht identifizierbar.

Zersetzung von Dimethyl-allylaminoxid unter Einwirkung von Kupfersalz

In einem 50 ml Kölbchen werden 5 g Dimethyl-allyl-aminoxid in 30 ml Acetonitril gelöst und mit 0,5 g Kupfer(II)chlorid versetzt. Das lebhaft entstehende Gas wird in einer evakuierten Gasmaus aufgefangen und massenspektrometrisch untersucht. Es besteht aus fast 100% Sauerstoff.

Umlagerung von Dimethyl-allylaminoxid in NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin⁵³⁾

In einem 50 ml Kölbchen mit Rückflußkühler werden 10 g Dimethyl-allylaminoxid 1 Std. im 100°C heißen Wärmebad erhitzt. Dann destilliert man ab. In fast quantitativer Ausbeute erhält man NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin, das zwischen 75 und 83°C übergeht. Erneut destilliert, beträgt der Siedepunkt 80-82°C.

Der Schmelzpunkt des NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin-pikarts beträgt, einmal aus Äthanol umkristallisiert, 92°C.

b) Darstellung von NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin⁵⁴⁾⁵⁵⁾

Hydroxyurethan:

95 g (1,37 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 190 g (1,35 Mol) Kaliumcarbonat werden in einem 1 l Kolben gut vermischt, mit Äther reichlich bedeckt und 20 ml Wasser zugefügt. In kleinen Portionen gibt man unter Kühlung 150 g (1,38 Mol) Chlorameisensäure-äthylester zu und schüttelt gut, bis die CO₂-Entwicklung nachläßt. Das Reaktionsgemisch bleibt 3 Std. stehen und wird von Zeit zu Zeit geschüttelt. Dann filtriert man ab, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther wird abdestilliert. Es bleiben ca. 70 g (46% Ausbeute) Hydroxyurethan zurück. (FeCl₃-Reaktion positiv)

O-Allyl-hydroxyurethan⁵³⁾

70 g (0,68 Mol) Hydroxyurethan in 145 ml absolutem Äthanol werden mit 38,8 g (0,68 Mol) Kaliumhydroxyd in 145 ml absolutem Äthanol in das Kaliumsalz überführt. Unter Kühlung gibt man langsam 85 g (0,7 Mol) Allylbromid zu und kocht anschließend 2 Std. am Rückfluß. Der Alkohol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird dreimal mit 10 proz. Natronlauge ausgeschüttelt, die nach dem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure dreimal mit Äther extrahiert wird. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Äther ab und destilliert das O-Allyl-hydroxyurethan im Ölpumpenvakuum. Kp(3): 89-94°C Ausb.: 44 g O-Allyl-hydroxyurethan (44%)

O-Allyl-hydroxylamin⁵³⁾

In 92 ml 30 proz. Kalilauge werden 44 g (0,3 Mol) O-Allyl-hydroxyurethan durch zweistündiges Kochen am Rückfluß verseift. Das entstandene O-Allyl-hydroxylamin wird mit Wasserdampf in eine 10 proz. Salzsäurelösung übergetrieben. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Salzsäure am Rotationsverdampfer setzt man noch zweimal 30 ml absolutes

Äthanol zu, zieht ab und kristallisiert aus Äthanol um.

Fp: 170°C

Ausb.: 19 g O-Allyl-hydroxylamin (88%)

NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin⁴⁵⁾

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Eisbad läßt man langsam in eine Lösung von 19 g (0,26 Mol) O-Allyl-hydroxylamin in 154 ml 10 proz. Natronlauge 29 g (0,26 Mol) frisch destilliertes Dimethylsulfat ein-tropfen. Die Lösung wird trüb und nach ca. 1/2 Std. haben sich zwei Phasen gebildet. Man fügt noch 36 ml 10 proz. Natronlauge und 3,0 g (0,026 Mol) Dimethylsulfat zu, kocht 1/2 Std. unter Rückfluß und rührt noch 12 Std. bei Raumtemperatur. Die Lösung wird dreimal mit je 40 ml Äther extrahiert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Das NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin geht bei 76-78°C über. Die Ausbeute beträgt 10 g (39%).

Das Pikrat, aus Äthanol umkristallisiert, schmilzt bei 92°C.

Gaschromatographie: 2m O-Säule, 40°C, H₂(Beckmann GC-2)

Retentionszeiten: Äther 3,4 min

Äthanol(?) 9 min

NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin 13,2 min

4. NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid in Äther

Ansatz: 9 g NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin

8 g Nitrosomethylharnstoff

0,3 g Kupfer(I)chlorid

80 ml Äther

20 ml 40 proz. Kalilauge

1,2 l Gas aufgefangen

Gaschromatographie: 2m O-Säule, 70°C, H₂, (Beckman GC-2)

Retentionszeiten: Äther 1,1 min

NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin 5 min

NN-Dimethyl-O-cyclopropylmethyl-hydroxylamin 14 min

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 O-Säule, 70°C,
Helium

Reaktionsprodukt:

NN-Dimethyl-O-cyclopropylmethyl-hydroxylamin (Molgew. 115, 17)

K_p(748): 115°C

n_{19}^D : 1,4129

C ₆ H ₁₃ NO:	C	H	N
ber.	62,57%	11,38%	12,16%
gef.	61,83%	11,51%	12,06%

NMR-Spektrum: 0-1,5 ppm Multiplett (5H)

2,51 ppm Singulett (6H)

3,38-3,5 ppm Dublett (2H)

Prüfung der Reaktionslösung auf Dimethyl-butenyl-aminoxid

Das Gemisch von Reaktionsprodukt, Ausgangsverbindung und Lösungsmittel wird vom Kupferkatalysator abfiltriert und bei 3 Torr bis zu einer Badtemperatur von 100°C abdestilliert. Der braun gefärbte Rückstand wird in 20 ml 10 proz. Salzsäure aufgenommen und mit 2 g Zinkstaub versetzt. Nach kurzem Erwärmen macht man mit Natronlauge alkalisch und schüttelt 3mal mit je 10-20 ml Äther aus, trocknet über Natriumsulfat und destilliert 3/4 Äther ab.

Gaschromatographie: 6m O-Säule, 85°C, H₂, 2,5 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: Äther 5,1 min

Verunreinigungen: 6,4; 8,6; 11,8 min

NN-Dimethyl-O-allyl-hydroxylamin 13,7min

NN-Dimethyl-O-cyclopropylmethyl-hydroxylamin 34,5min

Vergleichsgaschromatographie:

Dimethyl-butenylamin 18,8 min

5. a) Allylazid mit Diazomethan und
Kupfer(I)chlorid in Äther

Darstellung von Allylazid⁵⁶⁾

In einem 1 l Kolben werden 100 g Allylchlorid in 100 ml Äthanol mit 50 g Natriumazid in 150 ml Wasser 2 Std. am Rückfluß gekocht. Aus der gelben Lösung wird mit Wasserdampf Allylazid in eine gut gekühlte Vorlage übergetrieben. Das Destillat schüttelt man zweimal mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung einmal mit verdünnter Schwefelsäure, dreimal mit Wasser und trocknet über Calciumchlorid. Es wird über eine 40 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

1. Fraktion bis 50°C wird verworfen
 2. Fraktion bis 76°C wird erneut destilliert
 3. Fraktion 76°C ist fast reines Allylazid (25g = 23%)
- Gaschromatographie: 6m O-Säule, 60°C, H₂, 2,5 atm. Eingangsdruck

Retentionszeit: Allylazid 24,7 min

Ansatz: 16 g Allylazid
10 g Nitrosomethylharnstoff
0,3 g Kupfer(I)chlorid
75 ml Äther
25 ml 40 proz. Kalilauge
2,5 l Gas aufgefangen

Reaktionstemperatur zwischen 0 und +5°C

Nach dem Abdestillieren des leichtsiedenden Anteils (bis 60°C bei 3 Torr) wird der Rückstand in 10 ml Äther aufgenommen und zweimal mit 5 proz. Natronlauge gewaschen, bis der Kupferkatalysator vollständig in die wässrige Phase übergegangen ist. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 50°C Badtemperatur bis zur Gewichtskonstanz abgezogen.

Der Rückstand ist 1,7 g 1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin. Kp(0,5): 84°C n_{22}^D : 1,4873

Gaschromatographie des leichtsiedenden Anteils:

2m O-Säule, 60°C, H₂

Retentionszeiten: Äther 1,7 min
 Allylazid 5,8 min
 Cyclopropylmethyl-azid 20,5 min

Präp.Gaschromatographie: 200 x 3 cm O-Säule, 60°C, Helium

Reaktionsprodukt: Cyclopropylmethyl-azid

Kp(745): 114-115°C

n_{23}^D : 1,4793

NMR-Spektrum: 0-2,4 Multipl. (5H)
 3-3,2 Dublett (2H)

IR-Spektrum: 3000-2800 cm⁻¹ (C-H)
 2100 cm⁻¹ (Azid)
 1440 cm⁻¹ (C-C)

weitere Banden: 1250 cm⁻¹,
 1220 cm⁻¹,
 935 cm⁻¹, 968 cm⁻¹, 878 cm⁻¹, 828 cm⁻¹,
 807 cm⁻¹, 738 cm⁻¹, 710 cm⁻¹

Darstellung von Butenylazid⁵⁷⁾

8 g Butenylbromid werden in einem 1 l Kolben mit 30 g Natriumazid in 1 l Aceton/Wasser Gemisch 3/1 20 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 2 l Wasser und schüttelt fünfmal mit je 200 ml Äther aus. Die ätherische Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet und über eine 40 cm Vigreux-Kolonnen vorsichtig destilliert. Die Fraktion von 103-105°C ergibt 1,5 g Butenylazid, das mit etwas Aceton verunreinigt ist. Ausbeute: 26%

Gaschromatographie: 2,5m K-Säule, 70°C, H₂, (Beckman GC-2)

Retentionszeiten: Aceton 0,9 min
 Butenylazid 2,5 min

Präp.Gaschromatographie: 200 x 3 cm O-Säule, 70°C, Helium
 Ausbeute: 0,4 g Butenylazid

NMR-Spektrum: 2,1-2,6 ppm Multipl. (2H)
3,1-3,5 ppm Multipl. (2H)
4,8-5,8 ppm Multipl. (3H)
zwischen 0,9 und 1,4 ppm Signale von
Verunreinigungen

IR-Spektrum: 3100-2800 cm^{-1} (C-H)
2100 cm^{-1} (Azid)
1800 cm^{-1} (C=C)
1400-1450 cm^{-1} (C-C)

weitere Banden: 1340 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 920 cm^{-1}

Darstellung von 1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin⁵⁸⁾

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter läßt man langsam 16,2 g einer 37 proz. Formaldehyd-Lösung (0,2 Mol) unter Rühren 11,4 g (0,2 Mol) einer eisgekühlten Allylaminlösung in 75 ml Äther tropfen. Es bilden sich 2 Phasen, die nach 2 Std. Rühren getrennt werden. Die ätherische Schicht wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 10,5 g (76%) 1.3.5-Triallyl-hexahydro-s-triazin

Kp(0,6): 86°C

n_D^{22} : 1,4872

b) Allylazid mit Diazomethan und Kupfer(I)chlorid
in Methylenchlorid

Ansatz: 3,5 g Allylazid
2 g Nitrosomethylharnstoff
0,1 g Kupfer(I)chlorid
20 ml Methylenchlorid
8 ml 40 proz. Kalilauge
510 ml Gas aufgefangen

Reaktionsprodukte: 0,5 g 1,3,5-Triallyl-hexahydro-s-triazin
und Cyclopropyl-methylazid

Gaschromatographie: 2m O-Säule, 62°C, H₂, (Wilkens)

Retentionszeiten: Methylenchlorid	2,5 min
Allylazid	5,6 min
Cyclopropyl-methylazid	21,8 min

6. cis/trans Penten(2) mit gasförmigem Diazomethan und optisch aktivem Kupfer-Chelatkomplex

Ansatz: 7 g cis/trans Penten(2)
 0,5 g bis(N(S)- α -Phenyläthyl-salicylaldehydminat)
 Kupfer(II)
 15 g Nitrosomethylharnstoff
 120 ml Dekalin
 35 ml 40 proz. Kalilauge

Es wurden zwei Ansätze dieser Mengen umgesetzt, um je etwa 1,1 ml der reinen Cyclopropanprodukte zu erhalten.

Gaschromatographie: 4m TGL Säule, 50°C, 82 ml/min Gas-durchfluß

Retentionszeiten: trans-Penten(2)	8,7 min
cis-Penten(2)	9,4 min
trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan	13,3 min
cis-1-Methyl-2-äthylcyclopropan	19,2 min

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm TKP Säule, 20°C, Helium

Reaktionsprodukt: cis- und trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan $d = 0,697 \text{ g/cm}^3$

Messung der optischen Drehung in dm Küvetten:

cis	trans
$\alpha_D^{20} = +0,004^\circ$	$\alpha_D^{20} = +0,108^\circ$
$\alpha_{365}^{20} = +0,016^\circ$	$\alpha_{365}^{20} = +0,337^\circ$

7. trans-Buten(2) mit gasförmigen Diazomethan und optisch aktivem Kupfer-Chelatkomplex

Ansatz: ca. 20 g trans-Buten(2)

0,5 g bis (N(S)- α -Phenyläthyl-salicylaldiminacetonat)
Kupfer(II)

20 g Nitrosomethylharnstoff

250 ml Dekalin

50 ml 40 proz. Kalilauge

Das Buten (Kp(768): 1°C) wurde aus einer Bombe in einem auf -45°C gekühlten Schlangenkühler kondensiert und im Reaktionskolben aufgefangen.

Nach Beendigung der Diazomethaneinleitung wurde die Hauptmenge des trans-Butens über eine auf +1°C gekühlte, mit Braunschweiger Wendeln gefüllte 20 cm Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Destillieren gaschromatographisch getrennt.

Gaschromatographie: 4 m TGL Säule, 40°C

105 ml/min Gasdurchfluß

Retentionszeiten: trans-Buten(2) 8 min

trans-1,2-Dimethylcyclopropan 13,7 min

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm TKP Säule

20°C, Helium

Reaktionsprodukt: trans-1,2-Dimethylcyclopropan

Das Reaktionsprodukt war auch nach der gaschromatographischen Trennung noch mit 4% trans-Buten verunreinigt.

Messung der optischen Drehung dieser 96%igen Lösung in einer dm Küvette bei 0°C.

$$\alpha_D^0 = +0,096^\circ$$

$$\alpha_{365}^0 = +0,279^\circ$$

für die reine Lösung

$$\alpha_D^0 = +0,100^\circ$$

$$\alpha_{365}^0 = +0,296^\circ$$

B. Reaktionen mit 1-Diazo-2-methylpropan

1. Photolyse und Katalytische Zersetzungen von 1-Diazo-2-methylpropan mit Silbercyanid

Ansatz: 30 g Isobutyraldehyd-Tosylhydrazon
300 ml Tetrahydrofuran
70 ml n-Butyllithium (2 molar in n-Hexan)
15 ml Dekalin

ca. 10 ml der Dekalin-Lösung von 1-Diazo-2-methylbutan werden mit 250 mg Silbercyanid bei 50°C umgesetzt. Der Katalysator färbt sich während der Reaktion dunkel.

Belichtet wird bei 20°C mit 12 ml Proben.

Gaschromatographie⁶⁶⁾: 10 m TGL-Säule, 70°C
2 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: Stickstoff	3,7 min
2-Methylpropan	17,7 min
trans-Buten	21 min
Methylcyclopropan	22 min
cis-Buten	24,1 min

2. Photolyse und katalytische Zersetzungen mit Silbercyanid von 1-Diazo-2D-2methylpropan

a) Herstellung von 2D-Isobutyraldehyd⁶⁶⁾⁶⁷⁾

1-Pyrrolidino-isobuten(1)

In einem 1 l Kolben gibt man bei 0°C unter Rühren langsam 267 g (3,67 Mol) destilliertes Pyrrolidin zu 271 g (3,76 Mol) Isobutyraldehyd. Nach beendeter Reaktion wird ein Wasserabscheider aufgesetzt und nach Zugabe von weiteren 50 ml Isobutyraldehyd bei einer Badtemperatur von 110°C

innerhalb 6 bis 8 Stunden 60 bis 65 ml Wasser abgeschieden. Das Enamin wird im Vakuum destilliert. $K_p(15): 46^{\circ}\text{C}$
Ausbeute: 430 g $\hat{=}$ 91% d.Th.

2D-Isobutyraldehyd

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden 102 g (1 Mol) über wasserfreiem Natriumacetat zweimal destilliertes Acetanhydrid vorgelegt und mit 10 ml schwerem Wasser versetzt. Man erhitzt, bis die Hydrolyse einsetzt und fügt dann weitere 50 ml schweres Wasser so schnell zu, daß das Reaktionsgemisch am Sieden bleibt.

Nach dem Erkalten wird 140 g (1 Mol) 1-Pyrrolidino-isobuten(1) zugetropft und über eine 40 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Aldehyd wird über MgSO_4 getrocknet und erneut destilliert.

$K_p: 94^{\circ}\text{C}$ Ausb.: 65 g $\hat{=}$ 89% d.Th.

Das Tosylhydrazon wird auf die beschriebene Weise hergestellt.

Ansatz: 25 g 2D-Isobutyraldehyd-Tosylhydrazon
250 ml Tetrahydrofuran
60 ml n-Butyllithium 2molar in n-Hexan
15 ml Dekalin

Die Katalyse mit Silbercyanid und die Photolyse wird in der gleichen Weise wie bei der nicht deuterierten Verbindung ausgeführt.

Die Gaschromatogramme zeigen ähnliche Produktverteilung und gleiche Retentionszeiten.

b) Essigsäure-isobutylester und Essigsäure-2D-isobutylester

Zu 10 ml einer gekühlten Lösung von 1-Diazo-2-methylpropan bzw. 1-Diazo-2D-2methylpropan in Pentan wird unter Rühren langsam eine 8 proz. Lösung von Eisessig in Pentan bis zur Entfärbung getropft. Das Pentan wird abgezogen und der Rückstand nach dem Destillieren gaschromatographisch gereinigt. Kp: 112-117°C

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm O-Säule
95°C, Helium

NMR-Spektren:

Essigsäure-isobutylester	Essigsäure-2D-isobutylester
0,85-1 ppm Dublett (6H)	0,85-1 ppm Triplet (6H)
1,5-2,35 ppm Multiplett (1H)	
1,95 ppm Singulett (3H)	1,95 ppm Singulett (3H)
3,7-3,85 ppm Dublett (2H)	3,7-3,8 ppm Triplet (2H)
Deuteriumgehalt: 80 ± 5%	

c. Reaktionen mit 1-Diazo-2-äthylbutan

1. Katalytische Zersetzung mit L- und D-Silber
α-aminopropionat

Ansatz: 55 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
182 ml n-Butyllithium (1,24 molar in n-Hexan)
10 ml n-Pentan
0,4 g Silber α-aminopropionat

Reaktionszeit 1 bis 2 Stunden. Der Katalysator färbt sich während der Reaktion dunkel.

Gaschromatographie: 6 m HMPTA, 60°C, 2,2 atm. Eingangsdruck

Retentionszeiten: ²⁹⁾ Pentan	6 min
trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan	12,1 min
cis-1-Methyl-2-äthylcyclopropan	16,1 min
2-Äthylbuten(1)	16,1 min

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm TKP Säule
20°C, Helium

abgetrenntes Reaktionsprodukt:

trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan $d = 0,697 \text{ g/cm}^3$

Messung der optischen Drehung in einer dm Küvette:

Cyclopropan aus 1-Diazo-2-äthylbutan und

L-Silber- α -aminopropionat D-Silber- α -aminopropionat

$$\alpha_D^{20} = +0,016^\circ$$

$$\alpha_D^{20} = 0,025^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,057^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = 0,075^\circ$$

Diese Werte sind für die reine Substanz berechnet. Der Drehwert einer 48 proz. Lösung in Pentan $d=0,662 \text{ g/cm}^3$ beträgt:

$$\alpha_D^{20} = -0,012^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = -0,036^\circ$$

2. Katalytische Zersetzung mit Silbernitrat in L- und D- α -Phenyl-Äthylamin

Ansatz: 55 g 2-Äthyl-butylaldehyd-Tosylhydrazon
182 ml n-Butyllithium (1,24 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
10 ml n-Pentan
0,6 g Silbernitrat
10 g α -Phenyl-Äthylamin

Die Reaktionstemperatur beträgt 80°C. Pentan und Reaktionsprodukte destillieren während der Reaktion ab. Während der Reaktion entsteht eine dunkle, kristalline Substanz. Das α -Phenyl-äthylamin wird durch Destillation im Vakuum wieder zurückgewonnen. $K_p(15)$: 85°C

spezifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = +39^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = -41^\circ$$

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm TKP Säule
20°C, Helium

abgetrenntes Reaktionsprodukt:

trans-1Methyl-2-äthylcyclopropan

Messung der optischen Drehung in einer dm Küvette

Katalysator: Silbernitrat und

(-)-D- α -Phenyl-äthylamin (+)-L- α -Phenyl-äthylamin

$$\alpha_D^{20} = -0,016^\circ$$

$$\alpha_D^{20} = +0,007^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = -0,040^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,027^\circ$$

Diese Werte sind für die reine Substanz berechnet. Die optische Drehung einer 74 proz. Lösung in n-Pentan $d = 0,677 \text{ g/cm}^3$ beträgt

$$\alpha_D^{20} = +0,005^\circ \quad \alpha_{365}^{20} = +0,020$$

3. Katalytische Zersetzung mit (+) Silber-campher-10-sulfonat

Ansatz: 55 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
142 ml n-Butyllithium (2,02 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
10 ml n-Pentan
0,7 g (+) Silber-campher-10-sulfonat

Reaktionstemperatur 5°C. Bei höherer Temperatur setzt eine zu heftige Zersetzung ein. Die Reaktionslösung färbt sich stark dunkelbraun.

Wie bei vorhergehenden Versuchen wird trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan gaschromatographisch abgetrennt und in einer dm Küvette optisch vermessen

$$\alpha_D^{20} = +0,023^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,074^\circ$$

4. Katalytische Zersetzung mit dem Silbersalz
der (+)o,o'-Dinitro-o,o'-diphenssäure

Ansatz: 55 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
110 ml n-Butyllithium (2,04 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
10 ml n-Pentan
0,5g Silbersalz

Die Reaktion wird unter leichter Kühlung bei ca. 20°C vorgenommen. Der Katalysator verfärbt sich dunkel. trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan wird gaschromatographisch abgetrennt und in einer dm Küvette optisch vermessen.

$$\alpha_D^{20} = +0,005^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,034^\circ$$

5. Katalytische Zersetzung mit (+) Silberketopinat

Ansatz: 38 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
95 ml n-Butyllithium (1,6 molar in n-Hexan)
400 ml Tetrahydrofuran
10 ml n-Pentan
0,5 g Silberketopinat

Während der Reaktion färbt sich der Katalysator stark braun. Ein Teil des Pentans und der Reaktionsprodukte destillieren während der Reaktion ab. trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan wird gaschromatographisch abgetrennt und in einer dm Küvette optisch vermessen:

$$\alpha_D^{20} = +0,052^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,189^\circ$$

Diese Werte sind für die reine Substanz berechnet.
Die optische Drehung einer 69 proz.Lösung in n-Pentan
d = 0,670 g/cm³ beträgt:

$$\alpha_D^{20} = +0,036^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,130^\circ$$

6. Protonenkatalysierte Zersetzung mit (-)-D-Milchsäure-äthylester

Ansatz: 61 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
120 ml n-Butyllithium (2,04 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
15 ml n-Pentan
25 g (-)-D-Milchsäureäthylester

Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 145°C.

Das Destillat enthielt noch Diazoverbindung und wurde
deshalb noch einmal zur Reaktion eingesetzt.
trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan wird gaschromatogra-
phisch abgetrennt und in einer dm Küvette optisch ver-
messen:

$$\alpha_D^{20} = -0,020^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = -0,040^\circ$$

7. Protonenkatalysierte Zersetzung mit (+)-D-Weinsäuredibutylester

Ansatz: 60 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
119 ml n-Butyllithium (2,04 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
15 ml Pentan
25 g (+)-D-Weinsäuredibutylester

Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 170°C. Ein Teil der Diazoverbindung setzt sich mit dem Weinsäure-dibutylester um. Nach der Reaktion enthält der Reaktionskolben ca. 28 g hochsiedendes Produkt.

trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan wird gaschromatographisch abgetrennt und in einer dm Küvette optisch vermessen:

$$\alpha_D^{20} = +0,022^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = +0,082^\circ$$

Diese Werte sind für die reine Substanz berechnet. Die optische Drehung einer 73 proz. Lösung in n-Pentan $d = 0,677 \text{ g/cm}^3$ beträgt

$$\alpha_D^{20} = +0,016^\circ$$

$$\alpha_{365}^{20} = 0,060^\circ$$

8. Zersetzung in (-) 2-Methylbutanol(1)

Ansatz: 55 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
182 ml n-Butyllithium (1,24 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
15 ml n-Pentan
25 g (-) 2-Methylbutanol(1)

Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 120°C

trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan wird gaschromatographisch abgetrennt und optisch vermessen. Es zeigt keine optische Aktivität.

Die relative Ausbeute an trans-1-Methyl-2-äthylcyclopropan beträgt 13% bei Umsetzung in nicht getrocknetem Alkohol. Bei Umsetzung in trockenem und in 0,1 Mol Alkoholat enthaltendem Alkohol ist die relative Ausbeute 28% an trans-Cyclopropanprodukt.

9. Zersetzung in (-) D- α -Phenyl-äthylamin

Ansatz: 55 g 2-Äthylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
141 ml n-Butyllithium 1,6 molar in n-Hexan
500 ml Tetrahydrofuran
10 ml n-Pentan
8 g (-) D- α -Phenyl-äthylamin

Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 170°C.

Das gaschromatographisch abgetrennte 1-Methyl-2-äthyl-cyclopropan zeigt keine optische Aktivität.

D. Reaktionen mit 1-Diazo-2-methylbutan

1. Herstellung von 2-Methylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
Racemisierung von (-) Amylalkohol⁷⁶⁾⁷⁷⁾

In einem 1 l Kolben mit Rückflußkühler werden 36 g Natrium in 400 g ca. 90 proz. optisch aktivem Amylalkohol unter Erwärmen gelöst. Die noch warme Lösung wird in einen 1 l Druckautoklaven mit Glaseinsatz gegeben und 3 Stunden auf 220°C erhitzt. Der Druck steigt auf 30 bis 50 atm. an. Nach dem Erkalten wird mit 450 ml 4 n Salzsäure behandelt. Die obere Phase wäscht man mit Natriumbicarbonat-Lösung und zweimal mit Wasser. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wird destilliert. Das Produkt, das bei 125°-129°C übergeht, wird weiterverwendet. Lit.Kp: 129°C

$$\alpha_D = \pm 0,002^\circ$$

2-Methylbutanal

In einen 2 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz mit einer 40 cm Vigreux-Kolonne läßt man zu 180 g (2,05 Mol) racemisiertem Amylalkohol eine Lösung von 204 g (0,681 Mol) $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ und 165 ml konzentrierte Schwefelsäure in 1,2 l Wasser inner-

halb 50 Minuten zutropfen. Das Wärmebad wird während der Oxydation auf 100°C gehalten. Der entstehende Aldehyd destilliert mit etwas Wasser zum größten Teil sofort ab, der Rest folgt nach der Reaktion durch Erhöhen der Wärmebadtemperatur bis 140°C.

Der Aldehyd wird von der wässrigen Phase getrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und über eine 40 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Das zwischen 90° und 93°C übergehende Produkt wird zur Tosylhydrazonherstellung eingesetzt.
Ausbeute: 65 g Lit.Kp: 92°C

2-Methylbutyraldehyd-Tosylhydrazon

Das Tosylhydrazon wird auf die beschriebene Weise in 2 n Schwefelsäure hergestellt und aus Benzol unkristallisiert.
Fp: 55-56°C Lit.²⁹⁾Fp: 72°C

2. Katalytische Zersetzung mit Silberketopinat

Ansatz: 60 g 2-Methylbutyraldehyd-Tosylhydrazon
297 ml n-Butyllithium (0,88 molar in n-Hexan)
500 ml Tetrahydrofuran
10 ml n-Hexan
0,5 g (+) Silberketopinat

Reaktionstemperatur: 25-30°C

Gaschromatographie: 4 m TGL Säule, 30°C
100 ml/min Gasdurchfluß

Retentionszeiten:

Äthylcyclopropan(?)	14,3 min
trans-1,2-Dimethylcyclopropan	16,2 min
2-Methylbuten(1)	20,2 min
n-Hexan	35,1 min

Die relative Ausbeute an trans-1,2-Dimethylcyclopropan beträgt 3%.

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm TKP Säule
20°C, Helium

trans-1,2-Dimethylcyclopropan wird auf ca. 20% angereichert und mit n-Hexan auf 1 ml aufgefüllt.

Die Lösung ($d = 0,67 \text{ g/cm}^3$) ist 11,2 proz. an trans-1,2-Dimethylcyclopropan und wird in einer dm Küvette optisch vermessen:

$$\alpha_D^0 = +0,008^\circ$$

für die reine Substanz
ergibt sich

$$\alpha_{365}^0 = +0,020^\circ$$

$$\alpha_D^0 = +0,07^\circ$$

$$\alpha_{365}^0 = +0,18^\circ$$

2. α -Eliminierung von (+) 1-Chlor-2-Methylbutan

a) Herstellung von (+) 1-Chlor-2-Methylbutan

In einem 2 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 352 g (4 Mol) (+) Amylalkohol $\alpha_D^{20} = -5,71^\circ$ und 316 g (4 Mol) Pyridin mit einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Unter Rühren gibt man 720 g (6 Mol) Thionylchlorid zu, das erste Drittel innerhalb 15 Minuten, den Rest schneller. Man läßt die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen und kocht dann 24 Stunden am Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die obere Phase vorsichtig mit Eis behandelt, bis überschüssiges Thionylchlorid zersetzt ist. Man wäscht fünfmal mit 100 ml Portionen Wasser, dann mit 200 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung und noch einmal mit 100 ml Wasser. Das Produkt wird mit CaCl_2 getrocknet und über eine 40 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Die Fraktion zwischen 98° und 102°C wird aufgefangen und erneut destilliert. Die Fraktion, die bei $99,5^\circ\text{C}$ bei 750 Torr übergeht, zeigt eine optische Drehung in einer dm Küvette von $\alpha_D^{20} = +1,39^\circ$

Das Produkt wird zur α -Eliminierung eingesetzt.

b) α -Eliminierung⁶⁰⁾

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird zu 50 ml trockenem Cyclohexan 9,2 g Natrium kleingeschnitzelt gegeben. Die Reaktionsapparatur wird dabei ständig mit trockenem Stickstoff gespült. Unter starkem magnetischem Rühren läßt man innerhalb 2 Stunden 42,2 g (+) 1-Chlor-2-methylbutan zutropfen. Nach beendeter Reaktion werden alle Produkte bis zu einem Siedepunkt von 80°C abdestilliert. Das Destillat fraktioniert man vorsichtig über eine 40 cm Vigreux-Kolonne. Die Fraktion bis 32°C wird zur gaschromatographischen Trennung eingesetzt.

Gaschromatographie: 4 m TGL Säule, 30°C,
104 ml/min Gasdurchfluß

Retentionszeiten: 2-Methylbutan	10,6 min
2-Äthylcyclopropan(?)	13,2 min
trans-1,2-Dimethylcyclopropan	14,9 min
2-Methylbuten(1) und	
cis-1,2-Dimethylcyclopropan	18,7 min
weiteres Reaktionsprodukt	21,2 min

Präparative Gaschromatographie: 200 x 3 cm TKP Säule
20°C, Helium

trans-1,2-Dimethylcyclopropan wird auf 17,6% angereichert. Die Mischung ($d = 0,670 \text{ g/cm}^3$) wird in einer dm Küvette bei 0°C optisch vermessen.

$$\alpha_D^0 = -5,39^\circ$$

$$\alpha_{365}^0 = -14,38^\circ$$

$$[\alpha]_D^0 = -45,5^\circ$$

$$[\alpha]_{365}^0 = -125,3^\circ$$

$$\text{Lit.}^{80)}: [\alpha]_D = -46^\circ$$

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W.Kirmse
"Carbene Chemistry" Academic Press
New York, London (1964)

- 2) H.Meerwein; H.Rathjen; H.Werner
Chem.Ber. 75, 1610 (1942)
H.Meerwein; H.Disselnkötter; F.Rappen;
H.v.Rintelen; H.van de Vloed
Liebigs Ann.Chem. 604, 151 (1957)

- 3) V.Franzen
Liebigs Ann.Chem. 627, 22 (1959)

- 4) W.H.Urry; F.R.Eiszener
J.Amer.chem.Soc. 74, 5822 (1952)

- 5) W.Kirmse
Angew. Chem. 71, 537 (1959)

- 6) G.Wittig; K.Schwarzenbach
Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961)

- 7) W.R. Roth
Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964)

- 8) E.Müller; H.Fricke; H.Kessler; H.Suhr
Tetrahedron Letters 1963, 1047

- 9) E.Müller; H.Fricke
Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963)

- 10) R.E.Rincock; J.I.Wells
J. org. Chemistry 29, 965 (1964)
- 11) E.Müller; H.Fricke; H.Kessler
Tetrahedron Letters 1963, 1501
- 12) E.Müller; H.Fricke; H.Kessler; W.Kiedaisch
Liebigs Ann. Chem. 675, 63 (1964)
- 13) E.Müller; H.Fricke; W.Rundel
Zeitschr. Naturf. 15b, 753 (1960)
- 14) C.H.E. Bawn; A.Ledwith; J.Whittleston
Angew. Chem. 72, 115 (1960)
- 15) D.Seyferth
Chem. Ber. 55, 1155 (1955)
- 16) W.v.E.Doering; W.Roth
Tetrahedron 19, 715 (1963)
- 17) M.F.Dull; P.G.Abend
J. Amer.chem.Soc. 81, 2588 (1959)
- 18) W.Grimme; H.Hoffmann; E.Vogel
Angew. Chem. 77, 348 (1965)
- 19) W.Kirmse; M.Kapps
Angew. Chem. 77, 679 (1965)
- 20) W.Kirmse; M.Kapps; R.B.Hager
Chem.Ber. 99, 2855 (1966)
- 21) W.Kirmse; M.Kapps
Chem.Ber. 101 (994) (1968)
- 22) H.E.Simmons; R.D.Smith
J. Amer.chem.Soc. 80, 5323 (1958)

- 23) H.E. Simmons; R.D.Smith
J. Amer. chem. Soc. 81, 4256 (1959)
- 24) E.P.Blanchard; H.E. Simmons
J. Amer. chem. Soc. 86, 1337 (1964)
- 25) H.E.Simmons; E.P.Blanchard; R.D.Smith
J. Amer. chem. Soc. 86, 1347 (1964)
- 26) H.Hoberg
Angew. Chem. 73, 114 (1961)
- 27) H.Hoberg
Liebigs Ann. Chem. 656, 1 (1962)
- 28) H.Hoberg
Liebigs Ann. Chem. 656, 15 (1962)
- 29) G.Wächtershäuser
Dissertation Marburg 1965
- 30) H.Horn
Dissertation Marburg 1967
- 31) W.Kirmse; M.Buschhoff
Angew. Chem. 77, 681 (1965)
- 32) W.Kirmse; D.Graßmann
Chem. Ber. 99, 1746 (1966)
- 33) E.T. Mc Bee; G.W.Calundann; T.Hodgins
J. org. Chemistry 31, 4260 (1966)
- 34) D.E. Applequist; H.Babad
J. org. Chemistry 27, 288 (1962)

- 35) V.Franzen; L.Fikentscher
Liebigs Ann. Chem. 617, 1 (1958)

- 36) W.C.Fernelius
Inorg. Synth. vol. II, p.1 (1946)
New York, London

- 37) H.Hecht
Z. anorg. allg. Chem. 245, 37 (1947) und
301, 87 (1959)

- 38) G.Brauer
Handbuch der präp. anorg. Chem. Bd II, 888 (1962)

- 39) R.K.Armstrong
J. org. Chem. 31, 618 (1966)

- 40) R.Hüttel; S.Kratzer
Angew. Chem. 71, 456 (1959)

- 41) Organikum, Techn.Univers. Dresden
1962, 489 Berlin

- 42) F.Arndt
Chem. Ber. 73, 606 (1940)
Angew. Chem. 43, 444 (1930)

- 43) A.W.Hofmann
Liebigs Ann. Chem. 78, 277 (1851)

- 44) J.v.Braun; E.Anton
Chem.Ber. 64, 2867 (1931)

- 45) N.J.Leonard; F.M.Kraft; V.Wolfman
J. Amer.chem. Soc. 70, 867 (1948)

- 46) S.Caspe
J. Amer. chem. Soc. 54, 4457 (1932)

- 47) H.T.Clarke; H.B.Gillespie; S.Z.Weisshaus
J. Amer. chem. Soc. 55, 4571 (1933)

- 48) A.Partheil; H.v.Broich
Chem. Ber. 30, 619 (1897)

- 49) L.Knorr; P.Roth
Chem. Ber. 39, 1427 (1906)

- 50) N.J.Demjanow; M.Dojarenko
Chem. Ber. 56, 2210 (1923)

- 51) G.Ciamician; P.Magnagh
Chem. Ber. 18, 2080 (1885)
Gaz. Chim. It. 16, 498 (1885)

- 52) A.Willmersdorf
Chem. Ber. 55, 519 (1922)

- 53) A.C.Cope; H.Towle
J. Amer. chem. Soc. 71, 3426 (1949)

- 54) L.W.Jones
Amer. Chem. J. 20, 39 (1898)

- 55) A.Hantsch
Chem. Ber. 27, 1254 (1894)

- 56) M.D.Forster; H.E.Fierz
J. chem. Soc. 93, 1177 (1908)

- 57) W.J. Le Noble
J. Phys. Chem. 67, 2451 (1963)
- 58) H.Ulrich; J.Rubinfeld
J.Org. Chem. 26, 1638 (1961)
- 59) H.Noza; S.Morituri; H.Takaya; R.Noyori
Tetrahedron Letters 1966, 5239
- 60) W.Kirmse; W.v.E.Doering
Tetrahedron 11, 272 (1960)
- 61) H.C.Brown; C.Groof
J.Amer. chem. Soc. 64, 2563 (1942)
- 62) P.S.Skell; J.Starer
J. Amer. chem. Soc. 82, 2971 (1960)
- 63) J.A.Smith; H.Shechter; J.Bayless; L.Friedman
J.Amer. chem. Soc. 87, 659 (1965)
- 64) A.T.Jurewicz; J.H.Bayless; L.Friedman
J.Amer. chem. Soc. 87, 5788 (1965)
- 65) A.T.Jurewicz; L.Friedman
J. Amer. Chem. Soc. 89, 149 (1967)
- 66) a) H.-D.v.Scholz
Dissertation Marburg (1967)
b) W.Kirmse; H.-D.v.Scholz; Hermann Arold
Liebigs Ann. Chem. 711, 22 (1968)
- 68) L.Sacconi; M.Ciampolini
J. Chem. Soc. 1964, 276

- 69) A.W.Ingersoll; J.R.Little
J. Amer. Chem. Soc. 56, 2123 (1934)
- 70) G.O.Müller
"Praktikum der quant.chem.Analyse"
Leipzig 1951, S.121
- 71) K.Freudenberg; F.Blüml
Liebigs Ann. Chem. 440, 51 (1924)
- 72) L.Friedman; H.Shechter
J.Amer.Chem.Soc. 81, 5512 (1959)
- 73) D.G.Farnum
J. Org. Chemistry 28, 870 (1963)
- 74) D.E.Applequist; D.F.O'Brien
J. Amer. Chem. Soc. 85, 765 (1963)
- 75) G.M.Kaufmann; J.A.Smith; G.G.van der Stow;
H.Shechter
J. Amer. chem. Soc. 87, 935 (1965)
- 76) P.Frankland; T.S.Price
J. Amer. chem. Soc. 71, 253 (1949)
- 77) W.Hückel; H.Naab
Chem. Ber. 64, 2131 (1931)
- 78) H.C.Brown; G.Groof
J. Amer. chem. Soc. 64, 2563 (1942)
- 79) W.J.Pope; J.Read
J. chem. Soc. 97, 2216 (1910)
- 80) W.v.E.Doering; L.H.Knox; M.Jones jr.
J. org. Chemistry 24, 136 (1959)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von April 1966 bis März 1968 unter der Leitung
von Herrn Prof. Dr. W.Kirmse
am Organisch-Chemischen Institut
der Philipps-Universität Marburg/Lahn.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W.Kirmse
danke ich sehr herzlich für die jederzeit gewährte
wissenschaftliche Beratung und die freundliche
Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 9. Juli 1940 wurde ich, Hermann Arold, in Kassel als zweites Kind des Diplom-Ingenieurs Karl Arold und seiner Ehefrau Margret, geb. Bundschuh, geboren.

Vom Herbst 1946 bis Frühjahr 1951 besuchte ich die Volksschule. Im Anschluß daran ging ich 9 Jahre auf das Wilhelmsgymnasium in Kassel. Dort legte ich im März 1960 die Reifeprüfung ab.

Im Mai 1960 begann ich das Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg. Die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich im Juni 1963 und den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung im März 1966. Von April 1966 bis Februar 1967 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse an.

Seit Juli 1966 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Engel, Hafner, Heussner, Kamke, Kirmse, Kockel, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Schäfer, Schmid, M. Schmidt, Schmidt baur, Seelig, Schultheiß, Walcher, Winkler, Witt.

